

UNTERSUCHUNGEN
ZUR SPURENANREICHERUNG
IN HOCHREINEM PHOSPHOR UND ARSEN
DURCH CHLORIERENDEN AUFSCHLUSS

Hans-Dieter Hahne

1967

Untersuchungen zur Hygienevorsicherung in Naturwissenschaften
Hauptstadt und Arbeit durch selbstständigen Aufsicht.

REINER TATOW

zur

Belangung der Naturwissenschaften
Lehrbuch der Naturwissenschaften

der

Lehrbuch für Chemie
an der Naturwissenschaften

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Reinhold Tatro
von München-Plan

Reinhold 1907

UNIVERSITÄTSDRUCK. - SCHÖN - München 22. August 1907/11

Untersuchungen zur Spurenanreicherung in hochreinem
Phosphor und Arsen durch chlorierenden Aufschluß.

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Hans-Dieter Hahne
aus Wickede-Ruhr

Bochum 1967

DISSERTATIONS-DRUCK - SCHÖN - München 23 · Belgradstraße 11

Dissertation eingereicht am: 30.10.1967

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1967

Referent: Prof. Dr. H. Specker

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann



I n h a l t s ü b e r i s c h t

<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Problemstellung</u>	3
<u>3. Theoretischer Teil</u>	5
3.1. Zur Anwendung der statistischen Fehlertheorie	5
3.2. Methoden für die Spurenanalyse dieser Arbeit	7
<u>4. Experimenteller Teil I: Phosphor</u>	9
4.1.1. Die Probenvorbereitung	9
4.1.2. Beschreibung der Chlorierungsapparatur	11
4.1.3. Die Phosphorchlorierung	15
4.1.4. Allgemeine spurenanalytische Arbeitsregeln	16
4.1.5. Aufschlußversuche zur Verbesserung des Chloriergefäßes	18
4.2. Die analytischen Untersuchungen des Rückstandes und der Produkte der Phosphorchlorierung mit photometrischen Verfahren	19
4.2.1.1. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin im Chloriergefäß	19
4.2.1.2. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin in der Vorlage	21
4.2.1.3. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin im Aufschlußgefäß und in der Vorlage nach Blindversuchen	22

4.2.2.	Photometrische Eisenbestimmung mit Bathophenanthrolin	23
4.2.2.1.	Eisenbestimmung im Chlor	25
4.2.2.2.	Eisenbestimmung in der bidestil- lierten Salzsäure	26
4.2.2.3.	Versuche zur Eisenbestimmung nach Extraktion mit Isobutylmethylketon in Gegenwart von Phosphorsäure	27
4.2.2.4.	Eisenbestimmungen im Phosphor ohne Eichzusatz	29
4.2.2.5.	Versuche zur Eisenbestimmung in technischem Phosphor	32
4.2.2.6.	Tabelle der Eisenbestimmungen im Phosphor mit Eichzusätzen	32
4.2.2.7.	Tabelle der in der Vorlage bestimmten Eisengehalte	35
4.2.3.	Versuche zu photometrischen Alu- miniumbestimmungen mit Chrom - Azurool S in der Vorlage	37
4.3.	Die analytischen Untersuchungen mit voltammetrischen Verfahren	40
4.3.1.	Amalgamvoltammetrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer.	42
4.3.1.1.	Tabellen der Bestimmungen ohne Eichzusatz	50
4.3.1.2.	Tabellen der Bestimmungen mit Eichzusätzen	54
4.3.2.	Die Silberbestimmung mit der Kohle-Elektrode	57
4.3.3.	Die Silberbestimmung mit der Kohlepaste-Elektrode	61

5.	<u>Experimenteller Teil II: Arsen</u>	65
5.1.	Die Arsenchlorierung	65
5.2.	Untersuchung zur Bestimmung von Spurengehalten in Arsenrichlorid durch Extraktion mit Salzsäure	67
5.2.1.	Das System Arsenrichlorid/Salzsäure.	67
5.2.2.	Verteilung von Arsenrichlorid im System Salzsäure/Chloroform	67
5.2.3.1.	Photometrische Aluminium- und Eisen- bestimmung im salzsauren Extrakt von Arsenrichlorid ohne Eichzusätze	68
5.2.3.2.	Photometrische Aluminium- und Eisen- bestimmung mit Eichzusätzen	69
5.2.4.	Methoden zur photometrischen Bestim- mung von Zink, Blei und Kupfer in Arsenrichlorid	71
5.2.4.1.	Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer im Arsenrichlorid ohne Eichzusätze .	74
5.2.4.2.	Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer im Arsenrichlorid mit Eichzusätzen .	75
5.3.	Die Untersuchung des Rückstandes nach dem Chloraufschluß von Arsen ...	77
5.3.1.1.	Eisenbestimmung mit Bathophenanthro- lin ohne Eichzusätze	77
5.3.1.2.	Eisenbestimmung mit Eichzusätzen	80
5.3.2.1.	Die Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer mit photometrischen Methoden ohne Eichzusätze	81
5.3.2.2.	Die Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer mit Eichzusätzen	83

5.3.3.	Amalgamvoltammetrische Bestimmung von Cadmium, Blei und Kupfer im Rückstand der Arsenchlorierung	84
5.4.	Spurenanalyse im Arsentrichlorid der Vorlage	85
6.	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	87
7.	<u>Zusammenfassung</u>	98
8.	<u>Literaturverzeichnis</u>	100

1. Einleitung

Die Entwicklung der analytischen Chemie wird heute entscheidend beeinflusst durch die Notwendigkeit, kleine Gehalte an Begleitelementen neben großen Überschüssen an Hauptbestandteilen quantitativ zu bestimmen. Für viele Gebiete von Wissenschaft und Technik, vor allem der Biochemie, der Metallurgie, der Kern- und Halbleitertechnik und nicht zuletzt auch für die Herstellung von Reagenzien und spektrographischen Standards ist die exakte Erfassung von "Spurengehalten" von wesentlicher Bedeutung. Im allgemeinen spricht man dann von "Spurenanalyse", wenn die zu bestimmenden Begleitelemente höchstens 0,1 oder 0,01 % ausmachen, d. h. diese im Gewichtsverhältnis zum Hauptbestandteil von maximal 1 : 10^3 oder 1 : 10^4 vorliegen.^(1, 2) Nach der neuesten Definition des National Bureau of Standards in den USA⁽³⁾ umfaßt die Spurenanalyse den Bereich von 0,01 bis 0,0001 % und für das Gebiet $< 0,0001$ % ist der Begriff "Ultraspurenanalyse" eingeführt worden.

Für die Lösung dieser Probleme sind die klassischen analytischen Methoden der Gravimetrie und Volumetrie nicht mehr anwendbar. Man bedient sich deshalb indirekter physikalischer Methoden, wobei besonders die Photometrie, elektrochemische Verfahren, die Spektrochemie, Massenspektroskopie und die Aktivierungsanalyse hervorzuheben sind.⁽⁴⁾ Die drei zuletzt genannten Methoden lassen sich auch ohne chemische Vorbehandlung anwenden, was bei den zuerst erwähnten nicht möglich ist.

Häufig führen aber auch diese physikalischen Methoden allein nicht zum Ziel, weil der Hauptbestandteil das Meßverfahren für die Spurenanteile störend beeinflusst. Man kombiniert das Analysenverfahren dann mit einem vorhergehenden Anreicherungsprozeß, mit dem man versucht, die zu bestimmenden Spuren vom Hauptbestandteil abzutrennen, wobei die Analysen-Einwaage entsprechend groß gewählt werden kann. Bekannte

Beispiele hierfür sind extraktive Verteilungsverfahren, Elektrolyse, Destillation, Sublimation, Ad- und Absorptions- sowie chromatographische Verfahren.⁽⁵⁾

Bei der Darstellung von Reinststoffen ist es durch spezielle Verfahren wie Transportreaktionen, Vakuum- und Zonenschmelzen gelungen, Reinheitsgrade von 99,9999999 % zu erzielen.⁽⁶⁾

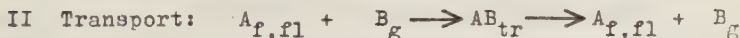
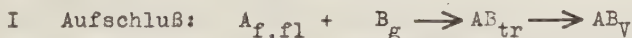
Demnach enthält 1 Mol eines solchen 9 "Neuer" Siliziums nur noch 28 ng an Fremdelementen, das sind - setzt man ein mittleres Atomgewicht von 60 voraus - rund 3×10^{14} Atome. Das angeführte Beispiel zeigt, welche Anforderungen im Extremfall an die Säurenanalyse gestellt werden können.

2. Problemstellung

Zu der erwähnten Anreicherung der zu bestimmenden Spurenbestandteile gehört auch das Verfahren, bei dem der Hauptbestandteil - in der vorliegenden Arbeit gelber Phosphor bzw. metallisches Arsen - durch chemische Reaktion mit einer gasförmigen Komponente - in diesem Fall ein Chlor-Stickstoffgemisch - in leichter flüchtige Verbindungen überführt - hier Phosphor bzw. Arsenchloride - und abgetrennt wird.

Die Reaktion von Chlor mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon wird bereits von Gay-Lussac ⁽⁷⁾ beschrieben. Berzelius ⁽⁸⁾ und vor allem H. Rose ⁽⁹⁾ entwickelten daraus eine Aufschlußmethode für sulfid-haltige Erze und Mineralien besonders von Arsen und Antimon, wie sie auch heute noch empfohlen wird, ⁽¹⁰⁾ da sie neben dem Aufschluß auch zugleich eine Trennung der Analysenprobe in flüchtige Chloride und weniger flüchtige Bestandteile bewirkt.

Die Aufschlußreaktion läßt sich allgemein folgendermaßen formulieren, wobei die Ähnlichkeit mit einer chemischen Transportreaktion ⁽¹¹⁾ deutlich wird:



Es ist: $A_{f,fl}$ der feste oder flüssige Hauptbestandteil bzw. der zu transportierende Stoff.

B_g die zugesetzte gasförmige Komponente bzw. das Transportmittel.

AB_{tr} das Reaktionsprodukt mit der gasförmigen Komponente bzw. das Transportprodukt.

AB_v das in einer Vorlage aufgefangene Reaktionsprodukt mit der gasförmigen Komponente.

In beiden Fällen ist eine Trennung von $A_{f,fl}$ und Begleitstoffen angestrebt. Während aber beim Aufschluß das Reaktionsprodukt AB_{tr} bzw. AB_v meistens nicht weiter interessiert, verläuft bei II die Reaktion mit dem Transportmittel reversibel, d.h. nach dem Transportvorgang fällt wieder $A_{f,fl}$ an.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, ob und wie weit sich die Methode des Chloraufschlusses oder der Chlorstrom-Destillation im Hinblick auf die moderne Spurenanalyse beim Reinstphosphor und ergänzend beim Arsen für die Anreicherung und Bestimmung einiger Metallspurengehalte (Eisen, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Silber und Aluminium) anwenden läßt.

Für den Aufschluß werden im Bezug auf die Beurteilung seiner spurenanalytischen Anwendungsmöglichkeit drei Fälle zu unterscheiden sein:

- 1) Das zu bestimmende Element geht nicht in das Reaktionsschema (I) ein, wird also nicht mittransportiert und bleibt quantitativ zurück.
- 2) Das zu bestimmende Element reagiert nach I und geht quantitativ mit über in die Vorlage.
- 3) Für das zu bestimmende Element besteht ein Gleichgewicht zwischen 1) und 2).

Bei 1) hat demnach die gewünschte Anreicherung stattgefunden, und das betreffende Element kann ohne Störung durch den Hauptbestandteil bestimmt werden.

2) und 3) ist nur dann von Interesse, wenn sich die mittransportierten Spuren entweder leichter von den übergegangenen Produkten abtrennen lassen oder besser darin bestimmt werden können, als im ursprünglichen Hauptbestandteil. Außerdem kann 2) von Vorteil sein, wenn dabei Spurenbestandteile mit abgetrennt werden, die ihrerseits die Erfassung eines bestimmten Elements stören würden, das gemäß 1)

angereichert worden ist.

Damit wird sich die Untersuchung im wesentlichen darauf erstrecken, unter Anwendung der statistischen Fehlertheorie mit geeigneten Analysemethoden festzustellen, wie sich die genannten Spurengehalte im Phosphor und Arsen in das gegebene Schema einordnen lassen.

3. Theoretischer Teil

3.1. Zur Anwendung der statistischen Fehlertheorie.

Bekanntlich steht ein Analysenergebnis als Konzentrationsangabe c durch die Eichfunktion in Beziehung zu einem zugehörigen Meßwert x :

$$c = f(x)$$

Bei den meisten physikalischen Analysenverfahren wird diese Eichfunktion mit Hilfe einer Eichreihe ermittelt. Die Unsicherheit in der Aussagekraft, mit der ein analytisches Ergebnis durch zufällige Fehler behaftet ist, kann durch Anwendung der statistischen Fehlertheorie zahlenmäßig exakt beschrieben werden. Dazu sind in letzter Zeit drei Begriffe entwickelt worden, (12, 13) die in Zahlen ausgedrückt als Kennziffern für die Bewertung von Analysenverfahren dienen: Die Standardabweichung, die Nachweisgrenze und die Garantiegrenze für Reinheit.

Die Berechnung der Standardabweichung hat zur Voraussetzung, daß die Abweichungen der einzelnen Meßwerte von einem Mittelwert $\bar{x}$ zufälliger Natur sind und die Gauß'sche Funktion erfüllen. Es ist dann:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

und
$$\delta_i = x_i - \bar{x}$$

Für die Standardabweichung gilt dann:

$$s = \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_N^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \delta_i^2}{N-1}}$$

oder $s_{\text{rel}} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% (= \text{Variationskoeff. nach DIN})$

Für die Anzahl der Meßwerte - nach den Regeln der Statistik ein Maß für die Sicherheit der Aussage - genügt hier im allgemeinen 10. Die Standardabweichung liefert damit eine Zahl, die charakteristisch ist für die Höhe des Störpegels des betreffenden Analysenverfahrens. Ein weiteres Kriterium für die Beurteilung besonders solcher Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen ist die im konkreten Fall erreichbare Nachweisgrenze. Diese ist mathematisch definiert durch die Gleichung:

$$\underline{x} = \bar{x}_B + K \cdot \sigma_B$$

Darin ist $\underline{x}$ der Meßwert an der Nachweisgrenze, $\bar{x}_B$ der mittlere Blindwert, σ_B die Standardabweichung der Blindwerte und K ein statistischer Faktor, mit dessen Größe das Risiko einer falschen Aussage festgelegt wird. Man ist übereingekommen, $K = 3$ einzusetzen, was einer statistischen Sicherheit von 99,86 % entspricht. Für den Fall, daß jeweils ein Meßwert $\underline{x}$ einem Blindwert x_B paarweise zugeordnet ist, also nicht ein mittlerer Blindwert benutzt wird, kommt zusätzlich der Faktor $\sqrt{2}$ dazu:

$$\underline{x} = x_B + \sqrt{2} \cdot 3\sigma_B$$

Nach Einsetzen von $\underline{x}$ in die Eichfunktion erhält man die Konzentration $\underline{c}$ an der Nachweisgrenze:

$$\underline{c} = f(x)$$

Für die Bestimmung von c muß das Fehlerrisiko naturgemäß kleiner sein, daher soll N bei der Ermittlung von σ_B mindestens 20 sein. Es soll aber nochmals ausdrücklich betont werden, daß die Nachweisgrenze nur für ein im gesamten Ablauf vorgegebenes Analysenverfahren gilt. Es gibt dennoch keine Nachweisgrenze einer Methode allgemein, sondern nur für ein Verfahren mit genauer Vorschrift.

In einem inneren Zusammenhang mit der Nachweisgrenze steht die Garantiegrenze für Reinheit. Ihr Konzentrationswert c_G soll in einer sicheren Aussage im Gebiet der Nachweisgrenze bestehen, wo bekanntlich alle Meßwerte sehr weit streuen. Findet man nämlich für ein Analysenergebnis den Meßwert $x_A < \bar{x}$, so ist dieser Wert gemäß der Definition der Nachweisgrenze nicht reell. Für den dazugehörigen Konzentrationswert der Garantiegrenze soll jedoch gelten:

$$c_G = f (\bar{x}_B + 6 \sigma)$$

Es ist also der Faktor K , der bei der Bestimmung der Nachweisgrenze die Größe 3 hat, verdoppelt worden, d.h. damit wird c_G um 3σ aus dem unsicheren Gebiet an der Nachweisgrenze herausgehoben. c_G ist demnach ein Konzentrationslimit, oberhalb dem mit 99,86 %iger Sicherheit für Reinheit der entsprechenden Probe in Bezug auf den untersuchten Stoff garantiert werden kann. Die Garantiegrenze für Reinheit ist vor kurzem von Kaiser⁽¹³⁾ abgeleitet und anschaulich dargestellt worden.

3.2. Methoden für die Spurenanalyse dieser Arbeit.

Für Probleme der Spurenanalyse sind solche Methoden zu wählen, die sich 1. durch große Empfindlichkeit auszeichnen, die es 2. gestatten, niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen und 3. durch kleine Standardabweichungen hinreichende Genauigkeit erzielen lassen.

Für die spektralphotometrischen Verfahren ist der molare Extinktionskoeffizient ξ ein Kriterium für die Empfindlichkeit, die als Differentialquotient $\frac{d(f)}{d(x)}$ der Eichfunktion und damit geometrisch wie bei allen Analysenmethoden als Steigung der Eichkurve definiert ist.

Für ξ gilt:

$$\xi = \frac{E}{c \cdot d}$$

In der Gleichung bedeutet E die gemessene Extinktion, c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke in cm.

Aus theoretischen Überlegungen ⁽¹⁴⁾ läßt sich für ξ ein absoluter oberer Grenzwert berechnen für den Normalfall, in dem nur ein chromophores System vorliegt:

$$\xi = 9 \cdot 10^{19} \cdot p \cdot a \leq 10^5$$

Darin ist P die Übergangswahrscheinlichkeit des absorbierenden Elektrons und a die Flächenausdehnung des Chromophors. Legt man $E = 0,01$ als noch reproduzierbar meßbar zugrunde, dann liegen, wie man leicht ausrechnen kann, die Anwendungsgrenzen für photometrische Verfahren bei 10^{-6} bis 10^{-7} m Lösungen, wenn $d = 1$ cm und ohne vorherige Anreicherung gemessen wird.

Größere Empfindlichkeiten und auch tiefere Nachweisgrenzen lassen sich mit den voltammetrischen Verfahren der inversen Polarographie erreichen. Durch die Anwendung stationärer Elektroden mit konstanter Oberfläche wird gegenüber der klassischen Polarographie einerseits der Kapazitätsstrom verringert, andererseits bringt die Messung des Wiederauflösungsstroms der in der Vorelektrolyse angereicherten Depolarisatoren eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung. Der Faraday'sche Strom kann bei gleichbleibenden Nichtfaraday'schen Anteil bis um den Faktor 10^5 erhöht werden.

Die von Randles ⁽¹⁵⁾ und Sevcik ⁽¹⁶⁾ für reversible Vorgänge an stationären Elektroden entwickelte Gleichung läßt sich

auch für voltammetrische Verfahren anwenden:

$$i_{sp} = k \cdot A \cdot z^{3/2} \cdot v^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c$$

Es bedeuten i_{sp} der Spitzenstrom, k eine Konstante, A die wirksame Elektrodenoberfläche, z der elektrochemische Wertigkeitswechsel, v die Geschwindigkeit der Spannungsänderung, D der Diffusionskoeffizient und c die gesuchte Depolarisatorkonzentration. Es läßt sich zeigen, daß in günstigen Fällen mit diesen Methoden Konzentrationen bis zu 10^{-9} merfaßt werden können.

Einen weiteren Vorteil hat v. Sturm ⁽¹⁷⁾ für die Amalgamvoltammetrie quantitativ untersucht: ist P der Prozentsatz des aus der ursprünglichen Lösung vom Volumen V_{LG} und der Konzentration c_0 abgeschiedenen Ionenanteile, sowie i_E der Elektrolysenstrom, t_E die Elektrolysezeit, n der Wertigkeitswechsel der Elektrodenreaktion und F die Faraday-Konstante, so ergibt sich:

$$P = \frac{i_E \cdot t_E}{n \cdot F \cdot c_0 \cdot V_{LG}}$$

Damit kann man berechnen, daß bei einem Volumen von etwa 15 ml und einer Elektrolysezeit von 5 min nur wenige Zehntelprozent des Anteils der gesuchten Ionenart reduziert werden. Dadurch können in derselben Lösung Messungen häufiger wiederholt werden, ohne Fehler durch Konzentrationsänderungen fürchten zu müssen.

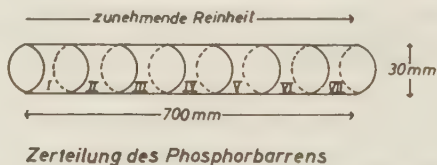
4. Experimenteller Teil I: Phosphor

4.1.1. Die Probenvorbereitung.

Der für die Versuche verwendete gelbe bzw. weiße Phosphor ist durch Zonenschmelzen ⁽¹⁸⁾ gereinigt worden und nach

einer unterschiedlichen Anzahl von Schmelzdurchgängen von nicht einheitlichem Reinheitsgrad. Die mit 44, 46 gelb, 46 weiß, 51, 52, 53, 54, 60 und 60 a bezeichneten Proben stammen von mehreren Schmelzbarren und sind längere Zeit unter tridestilliertem Wasser aufbewahrt worden. Die mit I - VII gekennzeichneten Stücke sind von einem einzigen Barren, der in einer verbesserten Schmelzapparatur behandelt^(x) und nach der Zerteilung nach Abbildung 1 nur kurze Zeit in braunen Flaschen verwahrt worden ist.

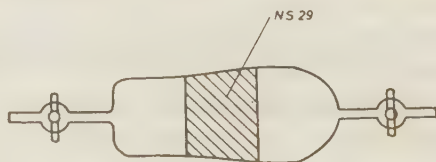
Abb. 1



Alle Proben sind nach dem Abschälen der Außenschicht durchscheinend und von kollophoniumartiger Konsistenz, wobei die älteren gelb und die Stücke I - VII nahezu farblos erscheinen.

Zur Analyse werden die Proben in einer sorgfältig gesäuberten Plastikwanne unter tridestilliertem Wasser mit einem Edelstahlmesser zerkleinert. Dabei wird jeweils die äußere, rötlich-gelbe Rinde entfernt, die sich unter Wasser nach kurzer Zeit unter dem Einfluß von Sauerstoff bildet. Die Phosphorstücke lassen sich etwas schwierig schneiden, können aber durch einen kurzen Stoßdruck - ein leichter Schlag auf das Messer genügt - mühelos gespalten werden. In Proben von 3 - 15 g spült man sie zur Entfernung des anhaftenden Wassers kurz in Aceton p. a. und vertreibt nach Überführung in ein Wageschiffchen (Abbildung 2) mit trockenem, nachgereinigtem Stickstoff noch vorhandenes Aceton.

Abb. 2

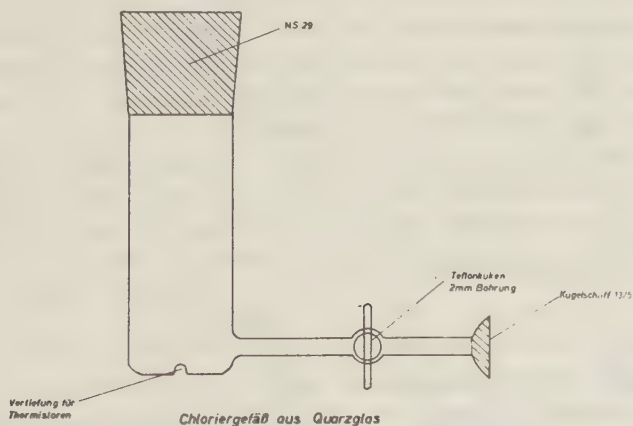


Glasgefäß zur Phosphoreinwaage

(x) mündliche Mitteilung des Herstellers

Für die Genauigkeit der nun folgenden Wägung genügt die Angabe auf 10^{-2} g. Die Probe gelangt dann sofort in das mit Stickstoff bespülte Reaktionsgefäß aus Quarzglas, (Abbildung 3) das danach mit einer Kühlfalle verbunden und verschlossen wird.

Abb. 3



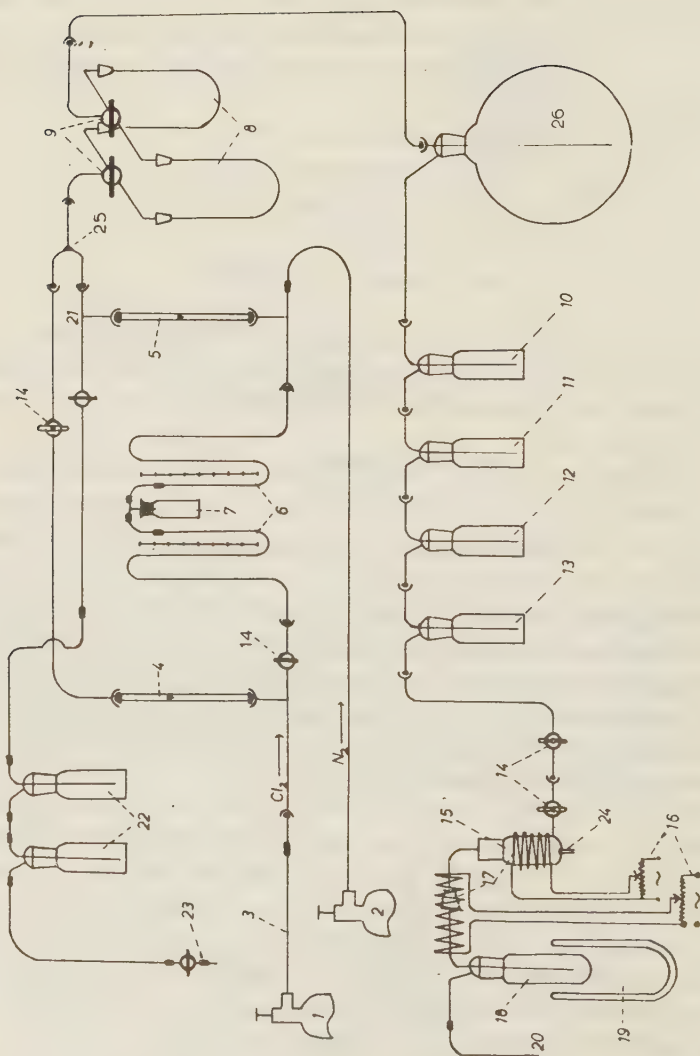
4.1.2. Beschreibung der Chlorierungsapparatur.

Das Reaktionsgefäß ist Teil einer Apparatur, in der die notwendigen Meßgeräte, sowie die Gefäße zur Reinigung und Trocknung der Gase und Auffangen der Reaktionsprodukte installiert sind. Das Schema in Abbildung 4 auf Seite 12 zeigt die Apparatur nach mehrfachen Verbesserungen, wie sie für den größten Teil der Versuche verwendet worden ist.

Der nachgereinigte Stickstoff und das technische Chlor aus Druckflaschen 2 und 1 werden in zwei Rotameter Durchflußmengenmessern 4 und 5 getrennt angezeigt. Durch das T-Stück 25 gelangen die Gase vereint in die über die beiden Dreiweghähne 9 wechselseitig benutzbaren U-Rohre 8. Die darin befindliche Glaswolle dient zur Adsorption von Eisenspuren, die mit dem Chlor transportiert werden. (Vgl. Abschn. 4.2.1.3.)

Abb. 4

Schema der Chlorierapparatur

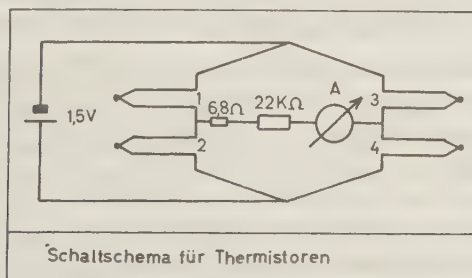


Der folgende 4-Liter-Glaskolben 26 ist erforderlichlich zum Ausgleich von Druckschwankungen, die die Gasmessung stören und entstehen, wenn das Gas durch die sich anschließenden Waschflaschen perlt. Diese enthalten der Reihe nach: (19) Konzentrierte Schwefelsäure mit Glaskugeln 10 zum Abfangen von Feuchtigkeit und organischen Verunreinigungen, gekörntes Calciumoxid 11 zur Absorption von Säurespuren, Phosphor-pentoxid mit gläsernen Raschig-Ringen 12 zur Feinsttrocknung und schließlich nur Raschig-Ringe 13 zum Festhalten von mitgerissenem Phosphor-pentoxid. Das so vorbehandelte Stickstoff-Chlorgemisch strömt dann durch das Reaktionsgefäß 15, wo das Chlor mit dem Phosphor bzw. Arsen reagiert. Zusammen mit dem Stickstoff und nicht verbrauchtem Chlor gelangen die Reaktionsprodukte Phosphortri- und Pentachlorid bzw. Arsentrichlorid in eine Falle 18, die in einem Dewar-Gefäß 19 mit Kohlendioxid-Aceton gekühlt wird. Hier kondensieren die Chloride, während Stickstoff und Chlor durch eine Leitung 20 in den Abzug entweichen.

Die Verbindung zwischen dem Aufschlußgefäß 15 und der Falle 18 ist möglichst weit gehalten, damit das leicht kondensierende Phosphor-pentachlorid nicht den Gasweg blockieren kann. Aus dem gleichen Grund sind auch die Heizbänder 17 angebracht, die mit den Transformatoren 16 reguliert werden.

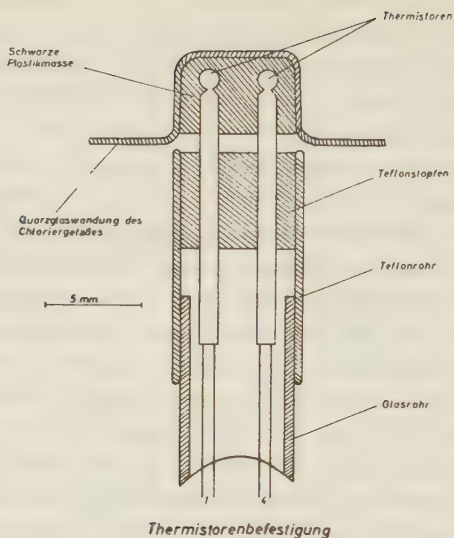
Da sich in das Chloriergefäß 15 kein Thermometer einbauen läßt, ist zur Kontrolle der Reaktionstemperatur von außen ein Thermistoren-paar^(x) (1 und 4 im Schaltschema, Abbildung 5) mit gutem Wärmekontakt befestigt, wie aus der Detailzeichnung in Abbildung 6 ersichtlich ist.

Abb. 5



(x) Siemens u. Halske, K 17 B - 2,5 K Ω / T 5

Abb. 6



Ein zweites Heißleiterpaar (2 und 3) taucht zusammen mit einem Quecksilberthermometer in ein elektrisch geheiztes, feinregulierbares Ölbad als Vergleichsstelle. Das in die Brückenschaltung (Abbildung 6) eingesetzte Nullinstrument zeigt an, wann zwischen den beiden Thermistorenpaaren Temperaturgleichheit herrscht. Damit kann auf dem Ölbadthermometer die Temperatur im Reaktionsgefäß abgelesen werden.

Die beiden Quecksilbermanometer 6 dienen zur Druckanzeige und gleichzeitig als Überdruckventil. Bei Blockierung der Apparatur kann das Gas aus der Sicherheitsflasche 7 entweichen, während das Quecksilber darin aufgefangen wird.

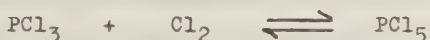
Am T-Stück 21 zweigt eine Leitung für Stickstoff ab, der durch zwei Waschflaschen 22 mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und zur Entlüftung des Wägeschiffchens benutzt wird, das an den Hahn 23 angeschlossen werden kann.

Allgemein ist noch zu bemerken, daß es wegen der Aggressivität des Chlors besonderer Vorsichtsmaßregeln bedarf, um das Festbacken von Schliffen und Korrodieren von Leitungen

zu vermeiden. Für die Normkeilschliffe haben sich Teflonmanschetten sehr gut bewährt. Hahnküken 14 sind weitgehend aus Teflon angefertigt, trotz der Schwierigkeiten, die das Einpassen in Quarzhühne bereitet. Für Kugelschliffe wird Apiezon-Fett verwendet, das als chlor-resistent empfohlen wird,⁽¹⁹⁾ aber jedoch auch nach einigen Wochen verharzt. Siliconfett wird schon nach kurzer Zeit zersetzt und so hart, daß selbst Kugelschliffe nicht wieder zu lösen sind. Die Verbindung zur Chlorbombe besteht aus einem Teflonschlauch 3, während sonst ausschließlich Glasrohr benutzt wird.

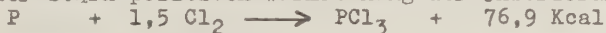
4.1.3. Die Phosphorchlorierung

Sobald dem Stickstoff Chlor zugemischt wird, beginnt die Probe im Aufschlußgefäß von der Reaktionswärme zu schmelzen und reagiert im flüssigen Zustand bis der Phosphor restlos verbraucht ist. Für die bei der Reaktion übergelenden Chloride besteht ein temperaturabhängiges Gleichgewicht:⁽²⁰⁾



Das bei tiefen Temperaturen stabilere Phosphorpentachlorid sublimiert, ($p_{\text{PCl}_5} = 760$ Torr bei 162°C) während das Trichlorid unter diesen⁵ Bedingungen aus der flüssigen Phase verdampft. ($p_{\text{PCl}_3} = 760$ Torr bei $74,2^\circ\text{C}$)

Bei der stark positiven Wärmetönung der Chlorierung



liegt es nahe, die Reaktionsgeschwindigkeit über das zugeführte Chlor-Stickstoffgemisch zu regulieren. Ab 60°C verläuft die Reaktion mit ausreichender Geschwindigkeit. Mit einem Mengenverhältnis von 6 l Chlor und 150 l Stickstoff pro Stunde ($\text{Cl}_2 : \text{N}_2 = 1 : 25$) wird eine Temperatur von 75°C erreicht, wobei durchschnittlich 1 g Phosphor pro Stunde umgesetzt wird. Bei einem Verhältnis von 6 l Chlor und 30 l Stickstoff je h steigt die Reaktionstemperatur auf 220°C und es werden 10,5 g an Phosphor pro Stunde verbraucht. Es wird bei allen Versuchen die Strömungsgeschwindigkeit für Chlor auf 6 l pro Stunde eingestellt und nur die Zumischung von Stickstoff zwischen 150 und 30 l pro Stunde variiert.

Zur Einhaltung einer bestimmten Temperatur über den gesamten Verlauf eines Aufschlusses, ist es notwendig, die Stickstoffdosierung laufend zu korrigieren, weil bei der Reaktion die Temperatur nach einer Anlaufzeit und Durchschreiten eines Maximums mit abnehmender Phosphormenge stetig wieder abfällt.

Mit dem Bereich von $75 - 220^{\circ} \text{C}$ ist auch das Temperaturgebiet abgegrenzt, in dem beim Phosphor die spurenanalytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

Ab ungefähr 110°C beginnt bereits mit den Chloriden auch elementarer Phosphor_(x) überzugehen. Dieser Vorgang findet auch noch bei tieferen Temperaturen statt, wenn bei Einwaagen $> 8 - 10 \text{ g}$ das Gasgemisch nicht nur über die flüssige Phosphorschicht strömt, sondern auch durch diese hindurchperlt. Betrachtet man in diesem Zusammenhang das Molverhältnis von eingesetztem Chlor zu eingesetztem Phosphor, das für das Phosphorpentachlorid $2,5 : 1$ und für das Trichlorid $1,5 : 1$ beträgt, so läßt sich an Hand der Versuchsdaten berechnen, daß bei 75°C ein Chlorüberschuß von $7,5 : 1$ und bei 220°C ein Chlorunterschluß von $0,75 : 1$ vorhanden ist. Bei 125°C liegt etwa das Verhältnis vom Pentachlorid nämlich $2,5 : 1$ vor. Da jedoch Phosphor auch schon bei tieferen Temperaturen übergeht, wo noch Chlorüberschuß herrscht, müssen Chlor und Phosphordämpfe gemeinsam in der Gasphase vorhanden sein, und man darf daraus schließen, daß die Chlorierungsreaktion des Phosphors in der Hauptsache an der Oberfläche der flüssigen Phosphorschicht stattfindet.

4.1.4. Allgemeine spurenanalytische Arbeitsregeln.

Die Größe der schon erwähnten analytischen Kennziffern der Nachweisgrenze und der Standardabweichung hängen entscheidend mit von den äußeren Bedingungen ab, unter denen die Analysen ausgeführt werden. Zu hohe Blindwerte oder große Schwankungen in ihrer absoluten Größe, sowie schlechte Reproduzierbarkeit der Meßwerte haben häufig ihre Ursachen in der vermeidbaren Einschleppung von Verunreinigungen im Verlauf des Analysenverfahrens.

$$(x) p_{p_w} = 10 \text{ Torr bei } 128^{\circ} \text{C}$$

Um in dieser Hinsicht optimale Bedingungen zu erreichen, werden alle verwendeten Geräte und Gefäße aus Glas oder Quarz grundsätzlich vor jedem Gebrauch mit halbkonzentrierter Salpetersäure p. a. und tridestilliertem Wasser gespült und nach dem Gebrauch sofort wieder mit tridestilliertem Wasser gereinigt. Vor dem ersten Gebrauch erfolgt zusätzlich eine Behandlung mit Chromschwefelsäure. Die Geräte und Gefäße werden nach Möglichkeit gesondert aufbewahrt und gehen nicht in den normalen Laborbetrieb.

Um das Einschleppen von Verunreinigungen mit den Reagenzien auf ein Minimum zu reduzieren, werden prinzipiell Verfahren gesucht, bei denen die Zahl der benötigten Reagenzien klein ist oder diese leicht zu reinigen sind, was z.B. bei der Salz- und Salpetersäure der Fall ist. Die konzentrierten Säuren in p. a. Qualität werden in entsprechenden Quarzapparaturen bidestilliert und sind dann für kurze Zeit ohne meßbaren Blindwert in Bezug auf die untersuchten Schwermetallionen. Wegen der Allgegenwart von Metallen wie Eisen, Blei und Kupfer in meßbaren Konzentrationen, müssen die Säuren jede Woche frisch destilliert werden. Um in gelösten Reagenzien nicht vermeidbare Blindwerte konstant zu halten, werden die Lösungen in regelmäßigen Zeitabständen frisch zubereitet. Das ausschließlich verwendete Wasser ist zunächst in einer größeren Anlage einfach destilliert und dann in Quarzgeräten bidestilliert.

Neben den Fehlern, die dadurch entstehen, daß hinzukommende Verunreinigungen die Bestimmung der wahren Konzentration stören, sind auch noch die Konzentrationsänderungen zu beachten, die durch adsorptive Effekte an den Gefäßwänden hervorgerufen werden. Diese Effekte sind bekanntlich umso spürbarer, je verdünnter die Lösungen sind. Deshalb werden Lösungen $< 10^{-5}$ m stets in Gefäßen aufbewahrt, die vorher mit der gleichen Lösung ausgespült worden sind. Trotz dieser Maßnahme verändern Lösungen im Bereich von 10^{-8} m schon innerhalb weniger Stunden ihren Gehalt. Analytische Messungen dieser Konzentrationen können daher nur in frisch hergestellten Lösungen ausgeführt werden.

4.1.5. Aufschlußversuche zur Verbesserung des Chloriergefäßes.

Die ersten Versuche werden in einem birnenförmigen Quarzgefäß mit wassergekühltem Einsatz gemacht. (Abbildung 7) Es erweist sich aber wegen des engen Querschnitts des Ableitungsröhrchens ungeeignet für Aufschlüsse bei Temperaturen $< 100^{\circ} \text{C}$, wo hauptsächlich Phosphorpentachlorid entsteht.

Ein neues Gefäß (Abbildung 8) zeigt die gleichen Mängel, obschon im oberen Teil zusätzlich Stickstoff eingeblasen wird, wodurch Verstopfungen durch das Pentachlorid vermieden werden sollten. Außerdem haben beide den Nachteil, daß Phosphorpentachlorid auf die in den Innenraum ragenden Teile sublimiert und dort nur durch extremes Erhitzen der Außenwände entfernt werden kann.

(Endgültige Form des Aufschlußgefäßes vgl. S.11, Abb.3)

Abb. 7

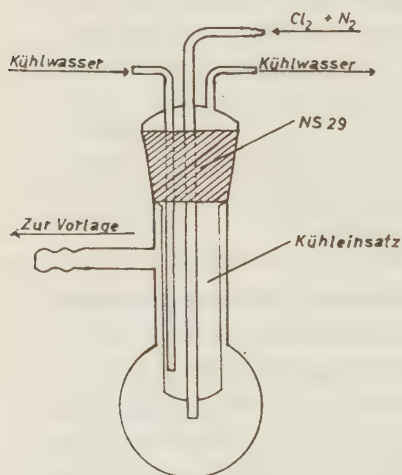
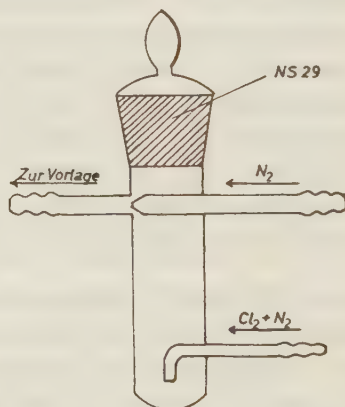


Abb. 8



Die ersten analytisch verwertbaren Aufschlüsse (Nr. 13-22) dienen zur Eisenbestimmung. Es fehlen in der Apparatur noch die Temperaturkontrolle und die U-Röhre zur Eisen-Adsorption aus dem Chlor.

4.2. Die analytischen Untersuchungen des Rückstandes und der Produkte der Phosphorchlorierung mit photometrischen Verfahren.

4.2.1.1. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin im Chloriergefäß.

Nachdem der Phosphor vollständig reagiert hat, wird zur Vertreibung von Chlor noch für einige Minuten Stickstoff durch die Apparatur geleitet und etwa im Aufschlußgefäß zurückgebliebene, sichtbare Spuren von Phosphorpentachlorid mit einer Fächelflamme entfernt.

Um das Lösungsvolumen bei der folgenden Eisenbestimmung niedrig zu halten und die Umfülloperation zu umgehen, wird auf den Zusatz von Pufferlösung p_H 4 und auf das Auffüllen im Meßkolben verzichtet.

Analysenvorschrift (21): 5 ml 0,1 n Salzsäure werden im Aufschlußgefäß kurz zum Sieden erhitzt und anschließend der Reihe nach 2 ml 5 %ige Hydroxylammoniumchlorid-Lösung, 1 ml 0,25 %ige o-Phenanthrolinlösung und 2 ml Wasser zugeben, so daß das Gesamtvolumen 10 ml und der p_H - Wert etwa 4 beträgt. Nach 10 min photometriert man bei 510 nm mit der Schichtdicke 1 cm gegen Wasser am Elko II. Die Extinktion der zugehörigen Blindlösung wird auch gegen Wasser gemessen und abgezogen, damit eine Kontrolle über die absolute Größe der Blindwerte gegeben ist. Die Eichkurve verläuft von 0 - 4,5 $\mu\text{g/ml}$ linear und für das Verfahren ergibt sich aus 11 Meßpunkten die Eichfunktion (22);

$$c_{\text{Fe}} = \frac{E}{0,202} \quad [\mu\text{g} / \text{ml}]$$

Die relative Standardabweichung von 11 Messungen bei der Eisenkonzentration von 2 $\mu\text{g/ml}$ wird mit 0,56 % ermittelt und die statistische Nachweisgrenze, die aus 25 Blindwerten berechnet ist, liegt bei 0,047 $\mu\text{g/ml}$ = 0,47 μg absolut. Entsprechend erhält man als Garantiegrenze für Reinheit 0,093 $\mu\text{g/ml}$. Der molare Extinktionskoeffizient hat den Wert 11200.

Nach dieser Vorschrift werden im Aufschlußrückstand von Versuch Nr. 13 - 19 im Phosphor 60 a und Nr. 20 - 22 im Phosphor 54 Eisenspuren bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Versuchsdaten mit den Ergebnissen der Eisenbestimmung als ppm-Gehalt angeführt. Die Temperaturwerte sind aufgrund der Messungen bei späteren Versuchen übertragen worden.

Für den Eisengehalt der Phosphorsorte 60 a erhält man als Mittelwert 0,38 ppm und als Standardabweichung 0,11 ppm entsprechend 29 % relativ.

Vom Phosphor 54 sind die Proben vorher zusammen in einem Becherglas unter Wasser und Einleiten von Stickstoff über den Schmelzpunkt erwärmt und mit einem teflonüberzogenen Magnetrührer bewegt worden. An Hand der Analysenergebnisse ist damit jedoch kein Homogenisierungseffekt gegenüber dem Phosphor 60 a festzustellen.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Phosphor- sorte	Chloriergas		Tempe- ratur [°C]	Ein- waage [g]	Fe-Ge- halt [ppm]
		Cl ₂ [l/h]	N ₂ [l/h]			
13	60 a	6	150	75	6,10	0,53
14	60 a	6	150	75	3,88	0,37
15	60 a	6	150	75	5,47	0,30
16	60 a	6	150	75	4,80	0,27
17	60 a	6	150	75	2,90	0,53
18	60 a	6	150	75	5,42	0,29
19	60 a	6	150	75	6,37	0,39
20	54	6	150	75	5,15	0,56
21	54	6	150	75	6,08	0,25
22	54	6	150	75	5,41	0,24

Sowohl beim Phosphor 60 a als auch bei 54 liegen die Eisengehalte erheblich über dem Wert der Garantiegrenze für Reinheit von 0,93 µg absolut.

4.2.1.2. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin in der Vorlage.

Zunächst muß das in der Falle befindliche Phosphorpentachlorid vorsichtig hydrolisiert werden. Dies geschieht am besten durch Zutropfen von Wasser in das gekühlte Gefäß. Die Wassermenge wird entsprechend der Einwaage so dosiert, daß die entstehende Phosphorsäure etwa 6 n an Salzsäure ist. Das darin nach der Chlorierung vorliegende Eisen^{III} läßt sich als klassisches Extraktionsbeispiel leicht mit Isobutylmethylketon (23, 24) abtrennen und anschließend aus der organischen Phase wieder in Wasser zurückschütteln.

Extraktions- und Analysenvorschrift: In die als Vorlage dienende Glasfalle wird unter Kühlung im Kohlendioxid-Acetonbad und gelegentlichem vorsichtigem Umschwenken pro Mol Phosphoreinwaage 5 x 165 ml Wasser zugetropft und das Eisen nach beendeter Hydrolyse und Erwärmung auf Raumtemperatur in einem Schütteltrichter dreimal mit je 25 ml Isobutylmethylketon 3 min extrahiert. Die vereinten Extrakte werden anschließend zweimal mit je 10 ml Wasser 3 min geschüttelt und die wässrige Phase in einem 50-ml Meßkolben gesammelt. Man läßt zur Vertreibung gelöster organischer Phase einige Zeit sieden, gibt zu der sauren Lösung wiederum 2 ml 5 %ige Hydroxylammoniumchloridlösung und 1 ml 0,25 %ige o-Phenanthrolinlösung und mißt 10 min nach dem Auffüllen die Extinktion. Als Blindwert kann hier nur der des Bestimmungsverfahrens und nicht der aus der Extraktion stammende berücksichtigt werden, so daß die gefundenen Eisengehalte zu hoch erscheinen müssen, zumal die Vorlage noch aus Glas besteht.

Nach dem beschriebenen Verfahren werden die folgenden Eisenwerte (absolut und relativ zur Phosphoreinwaage) erhalten:

Tabelle 2.

Probe Nr. :	16	17	18	19	20	21	22
Phosphor :	60a	60a	60a	60a	54	54	54
Eisen [μg] :	10,9 _x)		24,1	34,6	10,4	11,4	5,9
Eisen [ppm] :	--	--	4,5	5,4	2,0	1,9	1,1

x) Die Lösungen von Nr. 16 und 17 werden vereint und dann das Eisen bestimmt.

Es muß zweifelhaft erscheinen, daß bei der relativ niedrigen Aufschlußtemperatur stets nur ein Bruchteil der im Phosphor vorhandenen Eisenspuren im Aufschlußgefäß bleibt, selbst wenn man annimmt, die nicht erfaßbaren Blindwerte der Extraktion machen mehr als die Hälfte des gefundenen Eisengehaltes aus. Es soll daher mit einigen Blindversuchen festgestellt werden, ob das in der Vorlage gefundene Eisen aus den Phosphorproben stammt.

4.2.1.3. Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin im Aufschlußgefäß und in der Vorlage nach Blindversuchen.

Bei den Blindversuchen wird zuerst das Chlor-Stickstoffgemisch (6 l Chlor und 150 l Stickstoff pro Stunde) für 6 Stunden durch die Apparatur und die leeren Gefäße geleitet. Danach wird nur mit Chlor (6 l pro Stunde) und anschließend nur mit Stickstoff (150 l pro Stunde) geprüft.

Die Methode zur Eisenbestimmung im Aufschlußgefäß ändert sich nicht, während bei der Vorlage die Extraktion entfällt und wie beim Aufschlußgefäß verfahren wird.

Tabelle 3

Probe Nr.	Gas	Eisenmenge [μg]	
		im Aufschlußgefäß	in der Vorlage
23	$\text{Cl}_2 + \text{N}_2$	0,77	3,4
24	$\text{Cl}_2 + \text{N}_2$	0,94	nicht bestimmt
25	$\text{Cl}_2 + \text{N}_2$	0,72	4,1
26	Cl_2	0,86	2,9
27	N_2	0,00	0,0 _x)

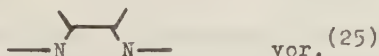
x) Die gefundene Eisenmenge liegt an der Nachweisgrenze.

Wie die Blindproben beweisen, gelangen die Eisenspuren in der Vorlage und ein Teil, der im Chloriergefaß gefundenen, mit dem Chlor dorthin. Offenbar ist das Eisen-Chlor-Aerosol so stabil, daß es auch durch noch so feine Verteilung beim Durchströmen mehrerer Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht zerstört wird. Vermutungen, das Eisen könnte aus dem Calciumoxid der Waschflasche 11 herrühren, bestätigen sich nicht. Es zeigt sich aber schon bei dem Chloriergefaß und der Vorlage, daß an frisch mit Salpetersäure gereinigten Glas- bzw. Quarzoberflächen in Berührung mit dem Bombenchlor Eisen in meßbaren Mengen adsorbiert wird. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, Chlor eisenfrei zu filtern, indem man es durch die bei der Beschreibung der Apparatur erwähnten U-Rohre 8 leitet, die mit Glaswolle gefüllt sind. Um den Durchbruch von Eisen zu vermeiden, muß die Glaswolle eines Rohres nach dem Durchgang von etwa 150 l Chlor gereinigt werden. Dies geschieht durch Ausspülen mit konzentrierter Salpetersäure p. a., Wasser und Aceton. Das Aceton kann man anschließend mit Preßluft entfernen.

Bei der Lösung des Problems der Eisenspuren im Chlor ist eine Reihe von Eisenbestimmungen gemacht worden, von denen einige im Folgenden beschrieben werden.

4.2.2. Photometrische Eisenbestimmung mit Bathophenanthrolin.

Im Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-Phenanthrolin) liegt in einem aromatischen System wie beim o-Phenanthrolin die für die Eisenkomplexierung besonders günstige Gruppierung



Zum farbvertiefenden Effekt der beiden zusätzlichen Phenylgruppen kommt beim Bathophenanthrolin der Vorteil in organischen Lösungsmitteln gut löslich zu sein. Damit können kleinste Eisengehalte aus größeren Volumina wässriger Phase in wenige Milliliter organischer Lösungsmittel extrahiert werden. Allerdings nimmt man dabei - bedingt durch die Extraktion - eine etwas größere Standardabweichung in Kauf.

Die von H. C. Cluley und E. J. Newman (26) beschriebene Methode wird in modifizierter Form angewendet. Die Störung der Bestimmung durch Phosphationen, die die quantitative Reduktion von Eisen^{III} verhindern, läßt sich durch Verwendung von 20 %iger Perchlorsäure umgehen, wie auch eigene Versuche beweisen. (Abschnitt 4.2.2.3.) Die Reduktion mit Ascorbinsäure, die mitunter in stark saurer Lösung nicht vollständig ist, verläuft in Gegenwart von Bathophenanthrolin quantitativ, da das entstehende Eisen^{II} sofort durch Komplexbildung aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Als organisches Lösungsmittel zur Extraktion des Eisen-Bathophenanthrolinkomplexes hat sich aus praktischen Gründen Chloroform bewährt, dessen Volumen dem Eisengehalt angepaßt wird.

Analysenvorschrift: Die Eisenspuren werden in 10 ml 20 %iger Perchlorsäure gelöst. Bei Abwesenheit von Phosphorsäure kann auch Salzsäure benutzt werden. Nach Überführung der Lösung mit wenig Wasser in einen Schütteltrichter setzt man 10 ml 1 %ige Ascorbinsäurelösung und 1 ml 0,002 m äthanolische Bathophenanthrolinlösung zu und läßt nach gutem Durchmischen für einige Minuten stehen. Nach Zugabe von 10 ml 2 n Natriumacetatlösung wird mit verdünnter Ammoniaklösung auf pH 4 eingestellt, und nach 10 min mit 10 ml Chloroform 1 min lang geschüttelt. Die organische Lösung des Eisenkomplexes kann nach Phasentrennung sofort bei 530 nm am Elko II gegen Chloroform gemessen werden. Der relativ hohe Blindwert, der hauptsächlich durch den Eisengehalt der Reagenzien verursacht wird, bleibt konstant, wenn die Lösungen jede Woche frisch angesetzt werden.

Die aus 14 Meßpunkten bestimmte Eichfunktion verläuft für den untersuchten Bereich von 0,04 - 2,5 µg/ml linear und lautet bei Verwendung von 1 cm-Küvetten:

$$c_{\text{Fe}} = \frac{E + 0,0002}{0,389} \cdot [\mu\text{g/ml}]$$

Entsprechend erhält man für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ 21700. Die relative Standardabweichung aus 11 Meßwerten bei der Konzentration 0,4 µg/ml beträgt 1,1 %.

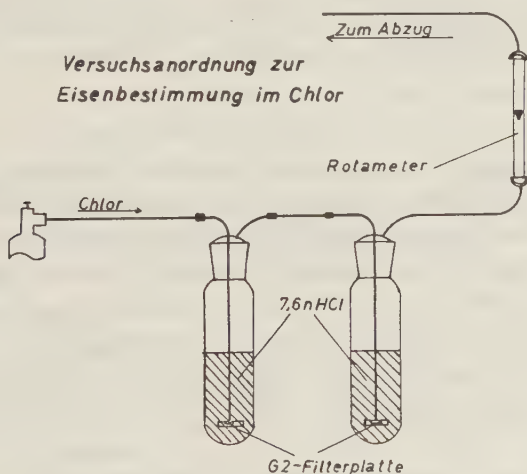
die Nachweisgrenze - berechnet aus 25 Blindwerten - liegt bei $0,012 \mu\text{g/ml}$ bzw. $0,12 \mu\text{g}$ absolut und die Garantiegrenze für Reinheit bei $0,024 \mu\text{g/ml}$ bzw. $0,24 \mu\text{g}$ absolut.

Bei Verwendung von nur 5 ml Chloroform zur Extraktion sollten die Absolutwerte der Nachweisgrenze und der Garantiegrenze für Reinheit um den Faktor 0,5 tiefer liegen unter der Voraussetzung, daß die relative Standardabweichung der dann doppelt so großen Blindwerte nicht ansteigt. Damit könnten noch $0,06 \mu\text{g}$ absolut nachgewiesen werden, und die Garantiegrenze für Reinheit läge bei $0,12 \mu\text{g}$.

4.2.2.1. Eisenbestimmung im Chlor.

Mit der in der Abbildung 9 ersichtlichen Versuchsanordnung wird der Eisengehalt im Chlor erfaßt.

Abb. 9



In 3 Proben a), b) und c) werden einmal 40 l ($10 \times 4 \text{ l/h}$) und zweimal 80 l (20×4 und $10 \times 8 \text{ l/h}$) Chlor durch die Quarzgefäße I und II mit je 200 ml konzentrierter Salzsäure (7,6 n) geleitet, die das Eisen absorbiert, was sich durch Feinstverteilung des Chlors mit Hilfe von G 2 Quarzfilterplatten erreichen läßt. Die Säure wird jeweils nach Vertreibung des Chlors mit Stickstoff mit 50 ml Wasser in einen Schütteltrichter gespült, je dreimal 3 min mit 25 ml

Isobutylmethylketon geschüttelt und anschließend das Eisen aus den gesammelten organischen Phasen zweimal mit 10 ml Wasser zurückextrahiert.

In der wässrigen Phase kann ohne weiteren Säurezusatz nach der Vorschrift auf Seite 23 Eisen bestimmt werden. Zur Erfassung der Blindwerte des Verfahrens wird die gleiche Menge Säure für die gleiche Zeit in demselben Gefäß mit einem teflon-überzogenen Magnetrührer bewegt und dann damit wie bei den Proben verfahren.

Tabelle 4.

Ergebnisse:

Probe	Extinktion bei 530 nm		Eisengehalt in Cl_2		
	Proben		Blindwerte	abs. [μg]	rel. [$\mu\text{g/l}$]
	I	II			
a)	0,351	0,192	0,184	4,3	0,11
b)	0,748	0,210	0,217	13,7	0,17
c)	0,623	0,297	0,202	13,2	0,16

Der Eisengehalt berechnet sich aus der Differenz der Extinktion von I und des Blindwerts. Nur bei Probe c) ist offenbar das Eisen in Gefäß I nicht vollständig absorbiert worden, sondern auch noch in Gefäß II gelangt. Deshalb wird bei c) auch der Eisengehalt von II berücksichtigt und zu dem von I addiert. Als Mittelwert für die Eisenkonzentration im Chlor erhält man $0,15 \mu\text{g/l}$, was etwa $4,7 \times 10^{-6}$ Gewichtsprozent entspricht.

4.2.2.2. Eisenbestimmung in der bidestillierten Salzsäure.

Bei der Bestimmung des Eisengehalts im Chlor liegen die Blindwerte des gesamten Verfahrens erheblich höher als man sie entsprechend für die Eisenspuren der verwendeten bidestillierten Salzsäure vermuten wird. Um hier konkrete Zahlenangaben zu bekommen, sind parallel zu a), b) und c)

noch jeweils 200 ml-Proben der benutzten Salzsäure (a) 6 Tage alt, b) und c) frisch destilliert) mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Isobutylmethylketon ausgeschüttelt und Eisen bestimmt worden. Gleichzeitig muß auch noch der Blindwert der eigentlichen analytischen Bestimmung Bl_A als Bezugswert bekannt sein. Dazu wird nach der Analysenvorschrift verfahren, nur kann an Stelle der Perchlorsäure 2 ml konzentrierte Salzsäure eingesetzt werden.

Im Ergebnis läßt sich das Ansteigen der 3 Blindwerte im Verlauf der 3 Stufen des Verfahrens gut verfolgen.

1. Der Blindwert der analytischen Bestimmung Bl_A
2. Der Blindwert der Salzsäure Bl_{HCl}
3. Der schon angeführte Blindwert des gesamten Verfahrens Bl_V

Die Differenz $Bl_{HCl} - Bl_A$ sollte durch den Eisengehalt der Salzsäure bedingt sein und $Bl_V - Bl_{HCl}$ entspricht dem Eisengehalt, der vermutlich bei dem 10 bzw. 20-stündigen Rühren der Säure vom Quarzgefäß in Lösung geht.

Tabelle 5.

Probe	Extinktion bei 550 nm			Eisengehalte		
	Bl_A	Bl_{HCl}	Bl_V	$Bl_{HCl} - Bl_A$		$Bl_V - Bl_{HCl}$
				[µg]	[ppb] _x	
a)	0,032	0,103	0,184	1,8	0,8	2,1
b)	0,031	0,076	0,217	1,2	0,5	3,6
c)	0,032	0,068	0,202	0,9	0,4	3,4

x) bezogen auf Salzsäure

Demnach lassen sich auch in der in einer Quarzapparatur bi-destillierten Salzsäure noch Eisenspuren nachweisen.

4.2.2.3. Versuche zur Eisenbestimmung nach Extraktion mit Isobutylmethylketon in Gegenwart von Phosphorsäure.

Die schon beschriebene Eisenextraktion (Abschn. 4.2.1.2.)

aus 6 n Salzsäure mit Isobutylmethylketon, sowie die Bestimmung von Eisen mit Bathophenanthrolin in Gegenwart von Phosphorsäure soll an Hand von Modellösungen auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden.

Zur Extraktion ist die 6 n Salzsäure 1,2 m an Phosphorsäure und enthält 0,212 $\mu\text{g}/\text{ml}$ an Eisen. Die Blindlösung ist entsprechend ohne Eisenzusatz hergestellt.

Die Proben vom 200 ml werden im Schütteltrichter dreimal mit je 25 ml Isobutylmethylketon 3 min geschüttelt und dann das Eisen aus der organischen Phase mit zweimal je 10 ml Wasser zurückgeschüttelt. Zur Eisenbestimmung setzt man 10 ml 20 %ige Perchlorsäure und schließlich der Reihe nach die anderen Reagenzien (Seite 24) zu. Danach extrahiert man den Eisen-Bathophenanthrolin-Komplex zweimal mit 10 ml Chloroform und füllt im Meßkolben auf 25 ml auf. Photometriert wird wie üblich bei 530 nm und der Schichtdicke 1 cm. Nach dieser Vorschrift werden 10 Proben und dazu jeweils ein Blindwert behandelt.

Ergebnis: Der Mittelwert aus 10 Einzelbestimmungen entspricht einer Eisenmenge von 41,8 μg , wobei $200 \times 0,212 = 42,4 \mu\text{g}$ vorgelegt waren. Die relative Standardabweichung der 10 Messungen beträgt 3,1 %. Der gefundene Eisenwert liegt gut innerhalb der Fehlergrenze, womit bewiesen ist, daß Eisenspuren auch in Gegenwart von Phosphorsäure quantitativ extrahiert werden.

Bei der Eisenbestimmung mit Bathophenanthrolin können im Gang der vorliegenden Arbeit stets nur Spurenmengen an Phosphorsäure zugegen sein. Einmal können einige Milligramm Phosphorpentachlorid nach dem Aufschluß im Chloriergefäß zurückbleiben, die dann bei der Auflösung des Rückstandes hydrolisieren, zum andern werden bei der Extraktion des Eisens in der Vorlage kleine Mengen an Phosphorsäure mitextrahiert ⁽²⁷⁾ und gelangen so in die Analysenlösung.

Der Einfluß kleiner Mengen Phosphorsäure auf die Bestimmung von Eisen^{III}-Spuren wird mit 3 Serien von je 5 Proben untersucht.

Zu 1 ml einer Eisen^{III}-Lösung mit 10 µg/ml kommt in

Serie 1: 5 ml konzentrierte Salzsäure,

in Serie 2: 5 ml konzentrierte Salzsäure und 0,1 ml
einer 40 %igen Phosphorsäure,

und in Serie 3: 10 ml 20 %ige Perchlorsäure und 0,1 ml
40 %ige Phosphorsäure.

Nach Zusatz der Reagenzien wie vorher mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt und photometriert. In jeder Serie läuft eine Blindlösung ohne Eisenzusatz mit. In den 3 Serien wird jeweils nach Abzug der Blindwerte aus den 5 Einzelmessungen der Mittelwert gebildet und damit der Eisengehalt berechnet.

Ergebnis: 1: 10,2 [µg] 2: 8,7 [µg] 3: 9,8 [µg]

Die befriedigende Übereinstimmung der gefundenen Eisensmengen mit den vorgelegten in 1 und 3 zeigt deutlich, daß die Störung des Verfahrens durch kleine Mengen Phosphorsäure bei 2 mit der Verwendung von Perchlorsäure umgangen wird.

4.2.2.4. Eisenbestimmungen im Phosphor ohne Eichzusatz.

Im folgenden werden zunächst alle die Aufschlüsse tabellarisch mit den wichtigsten Versuchsdaten und Ergebnissen zusammengefaßt, bei denen nur die im Phosphor selbst vorhandenen Eisenspuren ohne Eichzusätze im Chloriergefaß erfaßt worden sind. Mit dem Einbau der Thermistoren in die Apparatur können auch Angaben über die durchschnittliche Reaktionstemperatur mit aufgeführt werden.

Die Spuren werden mit 10 ml 20 %iger Perchlorsäure gelöst und mit wenigen Millilitern Wasser in einen Schütteltrichter gespült und dann weiter nach der Vorschrift auf Seite 24 verfahren.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	P- Sorte	Ein- waage [g]	Gas		Tempe- ratur [°C]	Eisengehalt	
			Cl ₂	N ₂		abs. [µg]	rel. [ppm]
38	60	6,09	6	150	75	1,84	0,30
40	60	4,24	6	150	75	0,94	0,22
42	60	8,33	6	150	75	2,00	0,24
53	46	7,17	6	96	93	1,43	0,20
54	46	7,22	6	96	95	1,81	0,25
55	46	4,62	6	96	96	1,36	0,29
76	V	6,68	6	78	128	0,55	0,08 ₂
77	V	6,52	6	78	120	0,55	0,08 ₄
78	V	9,88	6	--	121	0,65	0,06 ₆
79	V	9,73	6	--	121	0,75	0,07 ₇
80	V	5,25	6	102	104	0,47	0,09 ₀
81	V	5,33	6	102	102	0,44	0,08 ₃
101	III	8,54	6	108	116	0,72	0,08 ₅
102	III	7,36	6	108	110	0,57	0,07 ₇
103	III	6,72	6	--	109	0,47	0,07 ₀
104	III	7,36	6	--	108	0,62	0,08 ₄
114	I	6,50	6	108	110	0,95	0,15
116	I	4,06	6	108	115	0,73	0,18
121	VII	7,74	6	108	115	0,34	0,04 ₄
123	VII	7,93	6	108	112	0,30	0,03 ₈

(Vgl. S. 24/25)

Für die Relativgehalte der einzelnen Phosphorsorten lassen sich die folgenden Mittelwerte berechnen:

Tabelle 7.

P-Sorte	:	60	46	V	III	I	II
ppm-Gehalt:		0,25	0,25	0,08 ₀	0,08 ₀	0,17	0,04 ₁

Für die beiden Sorten V und III besteht offensichtlich kein Unterschied hinsichtlich des Eisengehalts. Aus den 10 Einzelbestimmungen erhält man als relative Standardabweichung 9,1 %.

Auch bei den kleinsten gefundenen Eisengehalten (Versuch Nr. 121 und 123, Phosphor VII) liegen die Werte noch über denen der berechneten Garantiegrenze für Reinheit.

An den Stellen, wo in der Tabelle die Angaben über die Stickstoffmenge fehlen, mußte die Einstellung des Stickstoffventils zur Steuerung der Reaktionstemperatur öfter verändert werden, so daß hier keine einheitlichen Zahlenwerte genannt werden können.

Zu erwähnen sind an dieser Stelle auch noch 3 Versuche, mit denen festgestellt werden sollte, ob und wie weit die gefundenen Eisengehalte von der Benutzung des Edelstahlmessers beeinflußt werden, mit dem die Phosphorproben bei der Zerkleinerung intensiv in Berührung kommen.

Dazu wird im Versuch Nr. 82 (Phosphor V) ein Messer verwendet, das aus Kupferblech angefertigt wurde und bei Nr. 124 und 125 (Phosphor VII) ein messerartig geschliffener Rein-Nickelspatel. Die Proben von Nr. 124 und 125 stammen etwa aus der Mitte des Abschnitts VII.

Nach der Chlorierung werden im Aufschlußgefaß folgende Eisengehalte gefunden:

Tabelle 8.

Versuch Nr.	:	82	124	125
Phosphorsorte	:	V	VII	VII
Eisengehalt in ppm:		0,24	0,05 ₀	0,04 ₇

Es zeigt sich, daß Kupfer für den genannten Zweck ungeeignet ist, da es mit dem Phosphor reagiert. Dabei gelangen offenbar Spuren vom Eisengehalt des Kupfers an den Phosphor, denn der gefundene Eisenwert von Versuch Nr. 82 liegt um den Faktor 3 höher als der Mittelwert von Phosphor V.

Die Eisengehalte von Nr. 124 und 125 ergeben keine signifikanten Unterschiede zu Nr. 121 und 123, zumal die Probestücke

aus der Mitte, also in Richtung der unreineren Seite des Abschnitts VII eingewogen wurden. Damit dürfte bewiesen sein, daß die Probenvorbereitung mit dem Edelstahlmesser keinen meßbaren Einfluß auf die ermittelten Eisengehalte des Phosphors hat. Die passivierende Wirkung von Salpetersäure auf Chrom-Nickelstähle spielt sicher eine Rolle dabei, da das Messer vor jedem Gebrauch mit halbkonzentrierter Salpetersäure behandelt wird.

4.2.2.5. Versuche zur Eisenbestimmung in technischem Phosphor.

Beim Aufschluß Nr. 62, 63 und 71 von technischem gelben Phosphor bereiten die darin vorhandenen organischen Verunreinigungen Schwierigkeiten, da sie als isolierende Schicht auf dem Phosphor die Chlorierung hemmen. Es muß deshalb mit einer Stichflamme auf über 180°C erhitzt werden, um den Phosphor restlos zur Reaktion zu bringen.

Die zurückbleibende teerartige Schmiere ist in Säuren unlöslich, daher wird der Rückstand für einige Stunden mit einem Gemisch von 10 ml Salzsäure konz. und 10 ml Isobutylmethylketon zu leichtem Sieden erhitzt. Trotzdem bleiben noch Reste der teerigen Masse an der Gefäßwand haften.

Nach der anschließenden Phasentrennung ist die wässrige Schicht trübe und die organische dunkelbraun und als Grenzschicht schwimmen noch ungelöste Partikel zwischen den beiden Phasen.

Nachdem auch Lösungsversuche mit Chloroform und Benzol keinen Erfolg zeigen, erscheint die weitere spurenanalytische Untersuchung unter diesen Bedingungen zwecklos.

4.2.2.6. Tabelle der Eisenbestimmungen im Phosphor mit Eichzusätzen.

Die bewährte Methode zur Kontrolle von Analysenverfahren, bekannte Mengen des gesuchten Elements vorher zuzusetzen, wird auch auf die Untersuchung des Chloraufschlusses beim Phosphor angewendet, und zwar wird hier zunächst Eisen^{III}-chlorid

in wässriger Lösung in das Aufschlußgefäß pipettiert und das Wasser im Stickstoffstrom entfernt. Erst dann wird der Phosphor wie üblich eingefüllt und chloriert.

Die Analysenergebnisse bestätigen die Annahme, daß bei tiefen Temperaturen $< 180^{\circ}\text{C}$ alle Eisenspuren im Aufschlußgefäß bleiben. In der Versuchsserie wird die Reaktionstemperatur soweit gesteigert, bis meßbare Mengen der Zusätze mit übergehen. In der Serie Nr. 43 - 52 und 56 - 61 besteht der Zusatz nur aus Eisen, während bei Nr. 131 - 147 auch noch Zink, Cadmium, Blei und Kupfer zugegen sind, auf deren Bestimmung später näher eingegangen wird. (Vgl. 4.3.1.2.)

In der zuletzt genannten Reihe wird der gesamte Aufschlußrückstand in 4 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und in 2 Proben a 10 ml davon das Eisen nach Zusatz von 10 ml 20 %iger Perchlorsäure bestimmt.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	Phosphor- sorte	Einw. [g]	Reakt. Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Fe-Zus. [μg]	Fe gef. [μg]	ΔFe [μg]
43	60	5,18	75	9,13	9,7	0,57
44	60	5,82	75	9,13	10,9	1,77
45	60	6,51	75	10,10	11,4	1,3
46	60	4,84	75	10,10	11,5	1,4
47	60	5,96	80	10,10	11,3	1,2
48	60	4,85	82	10,10	11,1	1,0
49	60	6,54	88	10,10	11,5	1,4
50	60	5,35	88	10,10	11,5	1,4
51	60	8,18	92	10,10	12,0	1,9
52	60	7,95	93	10,10	12,1	2,0
56	46	4,25	100	10,10	11,3	1,2
57	46	6,84	100	10,10	11,7	1,6

Forts. Tabelle 9.

Versuch Nr.	Phosphor- sorte	Einw. [g]	Reakt. Temp. [°C]	Fe-Zus. [µg]	Fe gef. [µg]	ΔFe [µg]
58	46	4,01	105	10,10	11,3	1,2
59	46	5,63	106	10,10	11,8	1,7
60	46	5,78	106	10,10	11,5	1,4
61	46	6,44	107	10,10	11,7	1,6
131	II	6,84	118	63,0	63,5	0,5
132	II	7,19	131	60,4	59,7	-0,7
133	II	9,43	141	60,4	61,2	0,8
134	II	7,93	148	60,4	69,8	9,4
135	VI	5,17	156	60,4	59,6	-0,8
136	VI	6,43	165	60,4	60,7	0,3
137	VI	7,37	170	60,4	60,7	-0,3
138	VI	5,87	192	60,4	59,2	-1,2
139	VI	6,68	203	60,4	53,3	-7,1
140	VI	7,48	206	60,3	51,9	-8,4
141	VI	6,62	213	60,3	44,4	-15,9
142	VI	8,25	217	60,3	45,7	-14,6
143	VI	7,89	221	60,3	44,0	-16,3
144	VI	7,59	205	60,3	58,3	-2,0
145	VI	6,86	200	60,3	57,3	-2,5
146	VI	6,65	210	60,3	49,1	-11,2
147	VI	8,52	190	60,3	59,6	-0,7

Für den Phosphor 60 und 46 läßt sich aus der Differenz ΔFe (letzte Reihe der Tabelle) zwischen der Menge des Eisenzusatzes und des gefundenen Eisens der Relativgehalt im Bezug auf die Einwaage berechnen.

Der Mittelwert aus den 10 Einzelbestimmungen vom Phosphor 60 beträgt 0,23 ppm und vom Phosphor 46 (6 Einzelbestimmungen) 0,27 ppm. (Vgl. auch Seite 30) Als relative Standardabweichung erhält man entsprechend 23 % bzw. 11 %.

In der Reihe Nr. 131 - 147 ist der im Phosphor vorhandene Eisengehalt im Vergleich zum Eisenzusatz zu klein, um in den gefundenen Werten signifikant zu werden. Daher wird hier die Standardabweichung von den gefundenen Eisenwerten berechnet, und zwar von den Versuchen Nr. 132, 133, 136, 137 und 147, bei denen die Reaktionstemperatur 190°C nicht übersteigt. Nr. 131 wird dabei ausgelassen, weil der Eisenzusatz nicht mit dem der anderen Versuche der Reihe übereinstimmt und in der Phosphorprobe von Nr. 134 wurde bei der Vorbereitung ein etwa 1 - 2 mm großer Einschluß gefunden, der nicht ganz entfernt worden ist. Dieser Einschluß mußte offensichtlich Eisen enthalten, denn der gefundene Eisenwert liegt auffallend hoch. Der Mittelwert der genannten 6 Einzelbestimmungen liegt bei $60,3\text{ }\mu\text{g}$ und die relative Standardabweichung 0,4 %.

Bei den Eichzusätzen hat sich gezeigt, daß die nach Einfüllen der eingestellten Lösung und Abdampfen des Wassers im Reaktionsgefäß zurückbleibende sichtbare Schicht, die im Fall des Eisen^{III} aus Chlorid und Hydroxid besteht, sich nicht merklich im Phosphor verteilt, sondern während der Phosphorchlorierung nahezu unverändert bleibt.

Um eine bekannte Menge Eisen homogen im Phosphor zu verteilen, wird versucht, feinstgepulvertes Eisenphosphid (Analyse: 69,5 % Eisen, 25,3 % Phosphor) in flüssigem gelben Phosphor zu lösen. Es gelingt jedoch nicht, 2 mg des Phosphids trotz intensiven Rührens bei etwa $50 - 60^{\circ}\text{C}$ in 10 g Phosphor aufzulösen.

4.2.2.7. Tabelle der in der Vorlage bestimmten Eisengehalte.

In einer Reihe von Versuchen ist auch jeweils der Vorlageinhalt auf seinen Eisengehalt geprüft worden. Bei Reaktionstemperaturen $> 120^{\circ}\text{C}$ findet man ein Gemisch von Phosphorpenta- und trichlorid und gelbem Phosphor in der

gekühlten Quarzfalle vor. Zur Hydrolyse wird nunmehr 100 ml 6 n Salzsäure verwendet und das entstehende Säuregemisch durch eine Quarzfilterplatte in einen Schütteltrichter gefüllt. Das vorhandene Eisen extrahiert man wiederum mit dreimal 25 ml Isobutylmethylketon und schüttelt es anschließend in zweimal 10 ml Wasser zurück. Nach Zusatz von 10 ml 20 %iger Perchlorsäure kann Eisen wie vorher mit Bathophenanthrolin bestimmt werden, wobei der Eisen-Bathophenanthrolinkomplex in 10 ml Chloroform aufgenommen wird. Den Blindwert erhält man durch entsprechende Behandlung von 100 ml Salzsäure.

Die folgende Tabelle auf Seite 37 enthält die gemessene Extinktion E der Proben und der dazugehörigen Blindwerte E_{Bl} bei 530 nm, sowie die Differenz der Extinktionswerte und den daraus berechneten Eisengehalt und noch die Reaktionstemperatur.

Errechnet man aus den 15 zur Verfügung stehenden Blindwerten die Nachweisgrenze, so liegt diese mit $0,82 \mu\text{g}$ Eisen über den Gehalten von Nr. 78, 116, 138, 139 und 147. Diese sind im vorliegenden Fall nicht reell, obschon sie größer sind als die Nachweisgrenze des eigentlichen Analysenverfahrens. Durch die wiederholten Ausschütteloperationen liegt - bedingt durch die größeren Schwankungen der Blindwerte - auch die Garantiegrenze für Reinheit erheblich höher, nämlich bei $2,5 \mu\text{g}$, so daß der Eisengehalt von Nr. 145 mit $1,2 \mu\text{g}$ außerhalb dieser Grenzen liegt.

Bei den übrigen Versuchen (Nr. 141, 142, 143, 144 und 146) muß man annehmen, daß der gefundene Eisengehalt in Folge der erhöhten Reaktionstemperatur aus dem Chloriergefäß übergegangen ist, da bei den gleichen Versuchen (Vgl. Seite 33/34) ein Teil der zugesetzten Eisenmenge fehlt.

Zur Vereinfachung der Eisenerfassung in der Vorlage ist das aus dem Chloriergefäß übergehende Gasgemisch bei einigen Versuchen direkt in Wasser bzw. Salzsäure geleitet worden. Da aber stets Phosphorpentachlorid im unteren Teil des Einleitungsrohrs sublimiert, besteht am Ende des Versuchs die Gefahr, daß Einleitungsrohr und Vorlage durch die heftige

Hydrolysereaktion zerplatzen, wenn die Flüssigkeit unkontrolliert in das Einleitungsrohr zurücksteigt.

Tabelle 10.

Versuch Nr.	E	E _{B1}	E - E _{B1}	Eisen- gehalt [µg]	Reakt. Temp. [°C]
78	0,102	0,095	0,007	0,19	121
79	0,111	0,119	-0,008	--	121
80	0,122	0,121	0,001	--	104
102	0,116	0,113	0,003	--	110
103	0,103	0,112	-0,009	--	109
116	0,105	0,099	0,006	0,16	115
138	0,118	0,109	0,009	0,23	192
139	0,122	0,112	0,010	0,26	203
141	0,315	0,114	0,201	5,2	213
142	0,276	0,107	0,169	4,6	217
143	0,353	0,116	0,237	6,1	221
144	0,340	0,113	0,227	5,8	205
145	0,150	0,103	0,047	1,2	200
146	0,372	0,112	0,260	6,7	210
147	0,139	0,124	0,015	0,39	190

4.2.3. Versuche zu photometrischen Aluminiumbestimmungen mit Chrom-Azurool S in der Vorlage.

Im Phosphor vorhandene Aluminiumspuren sollten entsprechend des relativ hohen Dampfdrucks des Aluminiumchlorids mit den Phosphorchloriden in die Vorlage sublimieren. (Vgl. Abbildung 28) Hier besteht das Problem, Aluminium neben der nach der Hydrolyse des Phosphorpentachlorids entstehenden Phosphorsäure zu erfassen.

Die bekannten naßchemischen Methoden zur Bestimmung von Aluminiumspuren auf photometrischem Wege werden sämtlich durch größere Mengen Phosphorsäure bzw. Phosphationen gestört. (21)

Deshalb soll versucht werden, die Phosphorsäure durch Ionenaustausch zu eliminieren und Aluminium dann mit der von H. Brockmann und H. Keller (28) für die Stahlanalyse entwickelten Methode mit Chrom-Azurol S zu bestimmen.

Der von R. B. Hahn (29) und Mitarbeitern vorgeschlagene Austauscher Amberlite IRA 400 ist im Handel in p. a. Qualität erhältlich. In eine 40 cm hohe Säule von 4 cm Durchmesser wird der Austauscher gefüllt und mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung in die Chloridform überführt und anschließend mit viel Wasser nachgespült. Mit 10 g des Austauschers können bis zu 0,1 g Phosphationen festgehalten werden.

Zur Aluminiumbestimmung wird der Vorlageinhalt mit 50 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und die Lösung - falls notwendig durch eine Quarzfilterplatte - in einen 100 ml Meßkolben gegeben. Von der mit Wasser aufgefüllten Lösung werden Portionen von 10 ml in kleinen Quarzbechergläsern bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, anschließend mit Wasser auf 40 - 50 ml verdünnt und auf die Säule gegeben. Nach 10 min kann die austropfende, phosphorsäurefreie Lösung mit noch etwa 100 ml zum Auswaschen verwendetem Wasser aufgefangen werden. Das Lösungsvolumen wird in einem Quarzkolben auf 50 ml eingeeengt und darin Aluminium nach folgender Vorschrift bestimmt:

Die 0,6 - 35 µg Aluminium enthaltende Lösung (50 ml) wird in einem 100 ml Quarzbecherglas mit Magnetrührer mit 2 ml einer 0,1 %igen wässrigen Chrom-Azurol S-Lösung und 10 ml 0,2 n Natriumacetat-Lösung versetzt, mit Hilfe eines pH-Meters der p_H -Wert mit verdünnter Natronlauge_x auf genau 5,8 eingestellt und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend kann sofort photometriert werden. (Elko II, Filter Hg 546) Bei der Schichtdicke 1 cm lautet die Eichfunktion aus 11 Meßpunkten:

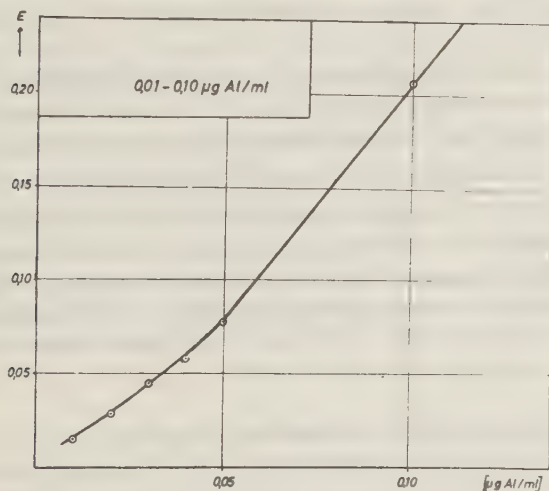
x) Fa. Merck "Zur Stickstoffbestimmung"

$$c_{Al} = \frac{E + 0,060}{2,761} \quad [\mu\text{g/ml}] \quad (\text{für große Al-Gehalte})$$

Für Aluminiumgehalte $< 0,05 \mu\text{g/ml}$ ist der Funktionsverlauf nicht mehr linear, so daß die Eichkurve in Abbildung 10 benutzt werden muß.

Zur Herstellung der Blindlösung wird jeweils 1 ml 0,1 n Salzsäure vorgelegt. Aus 25 Messungen erhält man als Nachweisgrenze $0,006 \mu\text{g/ml} = 0,6 \mu\text{g}$ absolut und als Garantiegrenze für Reinheit $0,012 \mu\text{g/ml} = 1,2 \mu\text{g}$. Die relative Standardabweichung wird aus 11 Bestimmungen bei $0,1 \mu\text{g/ml}$ mit 0,75 % berechnet und der molare Extinktionskoeffizient beträgt 27030. Versuche, mit kleineren Volumina an Analysenlösung zur Senkung des absoluten Gehalts an der Nachweisgrenze zu gelangen, haben keinen Erfolg, da steigende Neutralsalzgehalte zu größeren Werten der Standardabweichung führen.

Abb. 10.



Eichkurve für die photometrische Aluminiumbestimmung mit Chrom-Azurot S
(kleiner nichtlinearer Bereich)

Im einzelnen wird in der Vorlage der Aufschlüsse Nr. 127, 128, 154, 155, 156 und 157 Aluminium bestimmt. Bei Nr. 154, 155 und 156 sind jeweils 3 ml einer Aluminiumlösung mit 50 µg/ml vorher im Aufschlußgefäß zugesetzt worden. Als Blindlösung wird 1 ml Phosphorsäure 85 %ig mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf 40 bis 50 ml verdünnt, und dann wie die Proben über die Austauschersäule geschickt.

Tabelle 11.

Versuch Nr.	E	E _{Bl}	E - E _{Bl}	Aluminium	
				Zusatz	gefunden
				[µg]	[µg]
127	0,206	0,189	0,017	--	133
128	0,170	0,210	-0,040	--	---
154	0,423	0,246	0,177	150	88
155	0,511	0,174	0,337	150	147
156	0,474	0,159	0,315	150	139
157	0,158	0,131	0,027	--	20

Schon die Höhe der Blindwerte und ihre große Streuung (relative Standardabweichung der 6 Werte: 22 %) lassen erkennen, daß die Abtrennung der Phosphorsäure durch Ionenaustausch für spurenanalytische Arbeiten wenig geeignet ist. Außerdem geht ein Teil des Eichzusatzes verloren, was bei Nr. 154 besonders deutlich wird. Für die Erfassung von Aluminiumspuren im Phosphor müßten demnach Methoden gefunden werden, die es gestatten, Aluminium neben großem Überschuß an Phosphorsäure zu bestimmen, eine Aufgabe, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

4.3. Die analytischen Untersuchungen mit voltammetrischen Verfahren.

Bei der Anwendung voltammetrischer Verfahren mit stationären Elektroden liegt ein technisches und chemisches Problem in der schwierigen Reproduzierbarkeit der Elektrodenoberflächen.

Für die Amalganvoltammetrie ist die von Kemula (30) eingeführte Technik des "hängenden Tropfens" eine gute Lösung. Die von Specker und Trüb (31) auch in meßtechnischer Hinsicht verbesserte Anordnung ist inzwischen weiter entwickelt worden. Für die vorliegende Arbeit stand das Gerät Polarecord E 261 mit Wechselstromzusatz E 393 und die Ausrüstung von Metrohm zur Verfügung.

Naturgemäß ist der Potentialbereich beim Arbeiten mit Quecksilberelektroden für eine gegebene Grundlösung auf der negativen Seite mit der Wasserstoffüberspannung und auf der positiven Seite durch das Auflösungspotential des Quecksilbers begrenzt. Die Redoxpotentiale der zu bestimmenden Metallionen müssen also innerhalb dieser Grenzen liegen und das reduzierte Metall sollte unter Amalgambildung reversibel in Quecksilber löslich sein und dabei keine intermetallischen Verbindungen mit dem Quecksilber bilden. Außerdem sollten sich die Potentiale der zu untersuchenden Ionen unter der Voraussetzung ungefähr gleicher Konzentrationsbereiche um mindestens 0,1 V unterscheiden, damit bei der Nebeneinanderbestimmung die einzelnen Strom-Maxima der Wiederauflösung ohne gegenseitige Beeinflussung ausgewertet werden können. Da Spurengehalte der Elemente Zink, Cadmium, Blei und Kupfer diese Bedingungen in Grenzen erfüllen, wurden diese für die analytische Untersuchung des Chloraufschlusses mit ausgewählt.

Genauer noch als die Gleichung von Randles-Sevcik (15, 16) gibt die theoretische Ableitung von Reinmuth (32) speziell für kugelförmige Quecksilberelektroden die Stromspannungskurve bei der anodischen Wiederauflösung wieder und wurde von Shain und Lewinson (33) experimentell bestätigt. Wegen der Vielzahl der eingehenden Parameter, die mit der Benutzung des Metrohm-Gerätes als Konstanten vorgegeben sind, wird nicht näher auf diese Arbeiten eingegangen.

Die hier teilweise angewandte Wechselstrom-Modulation über eine zusätzliche Wolframdraht-Elektrode bringt Vorteile durch Empfindlichkeitssteigerung und bessere Trennung der Wiederauflösungsströme bei Depolarisatoren mit nahe nebeneinanderliegendem Potential. Theoretische Untersuchungen

der Wechselstromtechnik bei voltammetrischen Verfahren sind bisher nicht veröffentlicht worden, so daß die experimentell erzielten Verbesserungen noch nicht eindeutig zu erklären sind. (34)

Um den Potentialbereich für polarographische bzw. voltammetrische Verfahren für den positiven Bereich zu erweitern, sind zunächst Edelmetalle und dann auch Halbmetalle auf ihre Verwendung als Arbeitselektrode geprüft worden. Es handelt sich dabei um Materialien wie Platin, (35) Gold, (36) Germanium, (37) Borcarbid, (38, 39) sowie diverse Kohlearten, (40 - 45) die auch als Werkstoffe in hochreinem Zustand Anwendung in Laboratorien und Technik gefunden haben. Für diese sogenannten Feststoff-Elektroden gilt in besonderem Maße, was hinsichtlich ihrer Oberfläche am Anfang dieses Abschnitts erwähnt wurde. Nicht kontrollier- und überschaubare chemische Veränderungen der Oberfläche durch den Kontakt mit der Elektrolyt-Lösung und den Einfluß der erzwungenen elektrochemischen Redox-Vorgänge verhindern häufig die erwünschte Reproduzierbarkeit der Messungen, was den Einsatz von Festelektroden für die Spurenanalyse bisher sehr beschränkt hat. Durch gleichbleibende chemische oder elektrochemische Zwischenbehandlungen oder durch Schaffung neuer Oberflächen auf mechanischem Wege nach jeder Messung versucht man die Störungen zu beseitigen.

Im Fall des durch Zonenschmelzen gereinigten Phosphors ist die Kenntnis des Silbergehalts von Interesse, da bei dem Reinigungsprozess ein versilberter Induktionskern durch die Schmelzzone geführt wird. Für die voltammetrische Silberbestimmung mit Feststoff-Elektroden liegen schon einige Arbeiten vor. (43,46 - 48)

4.3.1. Amalgamvoltammetrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer.

Die Aufschlüsse Nr. 34 und 35 (Phosphor 54) dienen als Vorproben zur Ausarbeitung des Bestimmungsverfahrens für Zink, Cadmium, Blei und Kupfer. Nachdem der Konzentrationsbereich bekannt ist, werden vor dem Aufstellen der Eichreihen die optimalen Bedingungen festgestellt, wobei es das Bestreben ist, die vier Metallionen simultan zu erfassen.

Die Veröffentlichungen verschiedener Autoren (17, 49-64) lassen erkennen, welche Variationsbreite in der Wahl der Grundlösung besteht. Da im vorliegenden Fall der Rückstand des Phosphoraufschlusses in Salzsäure gelöst wird, liegt es nahe, die salzsaure Lösung auch gleichzeitig als Leitelektrolyt zu benutzen. Wie Messungen in entsprechenden Lösungen zeigen, bringt dabei die Erhöhung des p_H - Wertes auf 3 - 4 durch Pyridin- oder Ammoniumhydroxidzusatz im ganzen gesehen keine Verbesserung der Bestimmungsmethode, sondern man erhält als Nachteil zusätzliche Blindwerte aus diesen Reagenzien. Zink kann bei der verwendeten Salzsäure-Konzentration (0,3 n) unter den hier vorliegenden Bedingungen noch gerade bestimmt werden, ohne daß es zu störender Wasserstoffentwicklung kommt. Auf der positiven Seite läßt sich Kupfer auch ohne Pyridin-Zusatz erfassen, da das Auflösungspotential von Kupfer und Quecksilber genügend weit auseinanderliegt. (Abbildung 12) Grundsätzlich lassen sich mit entsprechender Einstellung des Potentialbereichs die vier Metalle zusammen bestimmen. Es erweist sich jedoch als günstiger, für die Auswertung zunächst die mit Wechselstrom-Modulation aufgezeichneten Strom-Maxima von Zink, Cadmium und Blei zu messen und dann erst nach der Elektrolyse bei positiverer Spannung den Kupfer-Peak ohne Wechselstrom-Überlagerung zu registrieren, da sich der Grundstrom bei Anwendung von Wechselstrom im Potentialbereich zwischen Blei und Kupfer stark ändert.

Im einzelnen ist folgende Vorschrift ausgearbeitet worden: Der (nicht sichtbare) Aufschlußrückstand wird in 1 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung nach Verdünnen mit etwas Wasser kurz zum Sieden erhitzt. Auf 25 ml in einem Meßkolben aufgefüllt, werden etwa 12 ml von der Lösung in das Elektrolysiergefäß gegeben und für 20 min zur Entlüftung - unter Rühren mit einem teflon-überzogenen Magnetrührer - nachgereinigter Stickstoff durchgeleitet. Die Kapillare für das Quecksilber ist vorher nach dem Vorschlag von Trüb (65) mit einem Gemisch von Dimethyldichlorsilan und Monomethyltrichlorsilan im Verhältnis 2 : 1 siliconisiert worden, was das Abreißen des Tropfens verhindert. Die Gegenelektrode besteht aus Silber / Silberchlorid, deren Strombrücke halbgesättigte Kaliumchloridlösung enthält. Eine dritte Elektrode aus Volf-ramdraht überträgt die Wechselspannung von 0,30 mV. Durch

Drehen an der Dosierschraube der Arbeitselektrode um drei Teilstriche erhält man einen Quecksilbertropfen von jeweils $1,80 \text{ mm}^2$ Oberfläche. Zur Anreicherung von Zink, Cadmium und Blei wird 5 min bei $-1,15 \text{ V}$ elektrolysiert, wobei die Lösung weiter gerührt, der Stickstoff aber nur noch über die Lösung geleitet wird. Für die anodische Wiederauflösung wird der Rührer abgestellt und nach 15 sec läßt man das Potential auf der schnellen Geschwindigkeitsstufe des Geräts nach $-0,25 \text{ V}$ zurücklaufen. Die Strom-Spannungskurve wird dabei auf der schnellen Geschwindigkeitsstufe des Papiervorschubs registriert und die Empfindlichkeit des Galvanometers auf $2 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$, der höchsten Empfindlichkeitsstufe bei Wechselstrom-Modulation, eingestellt. Die Kurve für Kupfer erhält man entsprechend nach einer Vorelektrolyse von 5 min bei $-0,4 \text{ V}$ und Zurücklaufenlassen des Potentials nach $+0,5 \text{ V}$ ohne Wechselstrom-Überlagerung bei der Amperemeter-Einstellung von $5 \cdot 10^{-10} \text{ A/mm}$. Eine Empfindlichkeitssteigerung bei der Aufzeichnung der Kurve durch noch empfindlichere Galvanometer-Einstellung ist hier nicht zu erreichen, weil der Grundstrom (Nicht-Faraday'scher oder Kapazitätsstrom) bereits in der Größenordnung des zu messenden Wiederauflösungsstroms (Faraday'scher oder Diffusionsstrom) liegt.

Die geometrische Auswertung der Strom-Maxima ist aus Abbildung 11 und 12 ersichtlich.

Abb. 11

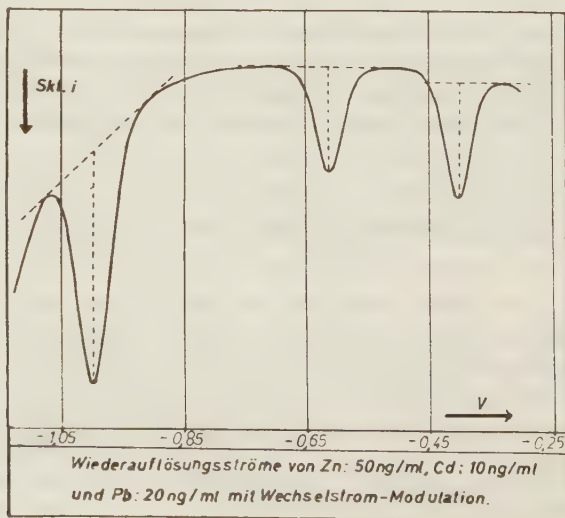
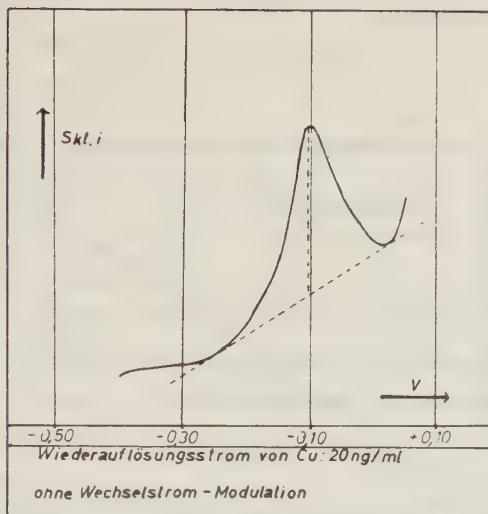


Abb. 12.



Beim Aufstellen der Eichreihen werden Lösungen benutzt, in denen die vier Ionenarten gleichzeitig enthalten sind. Nur der größte und kleinste Konzentrationswert jeder Ionenart wird noch einmal einzeln und jede kleinste Konzentration noch einmal mit den größten Konzentrationen der drei anderen gemessen, um eine mögliche gegenseitige Beeinflussung festzustellen. Diese Beeinflussung kann ihre Ursachen in der Bildung intermetallischer Phasen im Quecksilber haben, wie sie für das System Kupfer/Zink beschrieben worden sind. (17) Außerdem ist die von der klassischen Polarographie bekannte Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration - definiert als Halbwellenpotential - auch hier gegeben, (47) so daß Störungen durch Verschiebung der Lage der Strom-Maxima in Folge von Konzentrationsänderungen auftreten können. Im allgemeinen werden die Meßwerte aus drei Einzelmessungen ermittelt.

Wie aus den Abbildungen der Eichgeraden (13 - 16 kleiner Bereich und 17 - 20 großer Bereich) ersichtlich, ist die in der Randles-Sevcik-Gleichung formulierte lineare Abhängigkeit von Wiederauflösungsstrom und Depolarisatorkonzentration

überall vorhanden, mit Ausnahme der kleinsten Konzentration des Cadmiums.

Abb. 13.

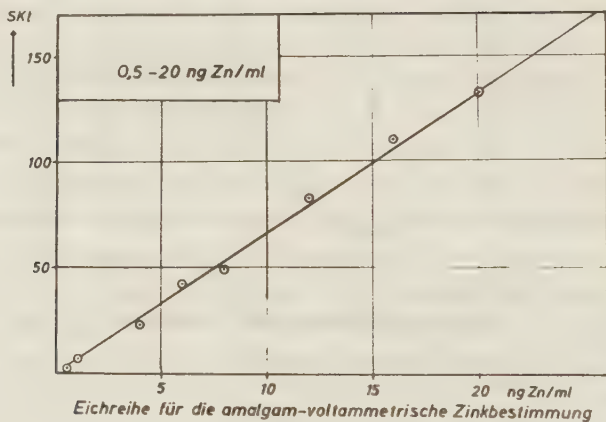


Abb. 14.

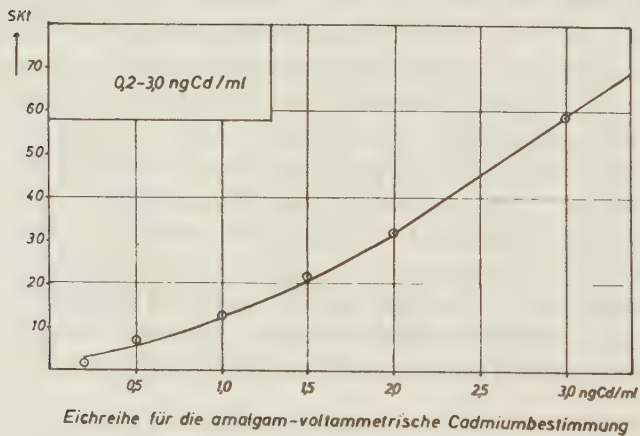
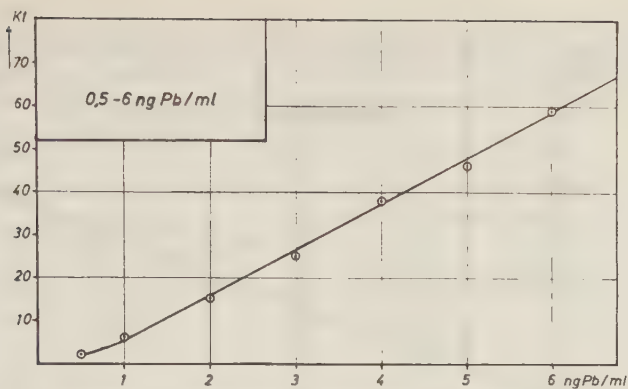
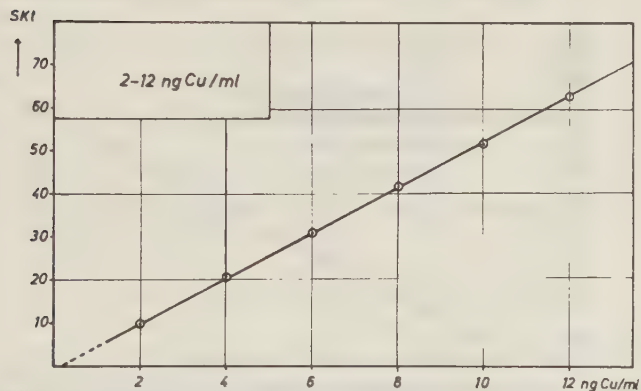


Abb. 15.



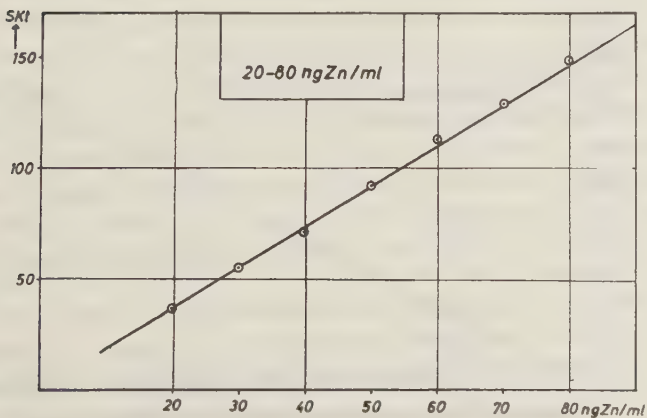
Eichreihe für die amalgam-voltametrische Bleibestimmung

Abb. 16.



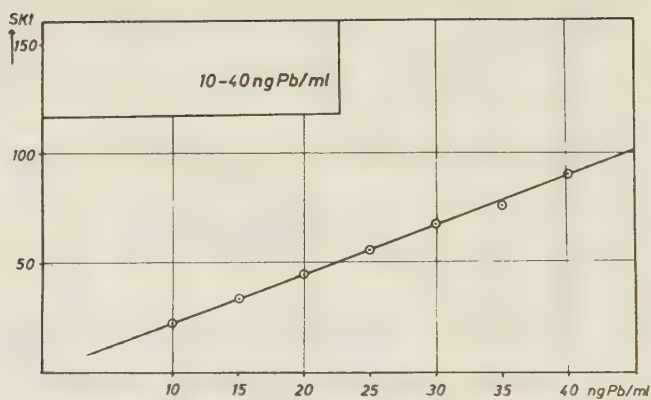
Eichreihe für die amalgam-voltametrische Kupferbestimmung

Abb. 17.



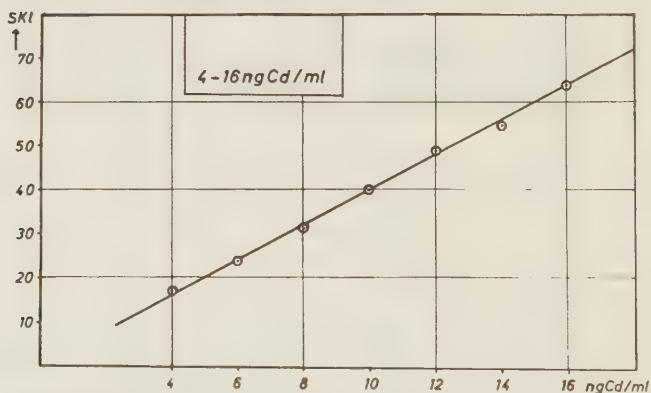
Eichreihe für die amalgam-voltametrische Zinkbestimmung

Abb. 18.



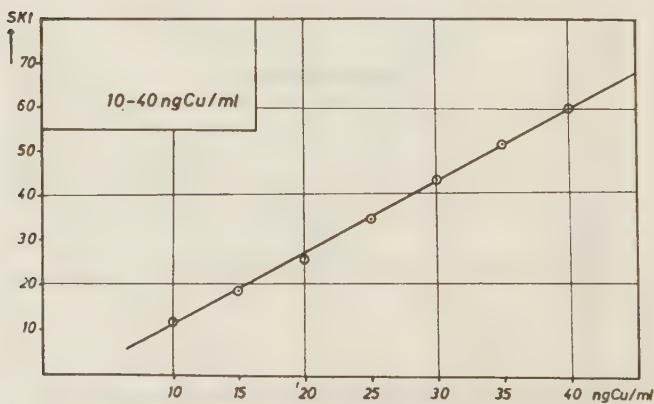
Eichreihe für die amalgam-voltammetrische Bleibestimmung

Abb. 19.



Eichreihe für die amalgam-voltammetrische Cadmiumbestimmung

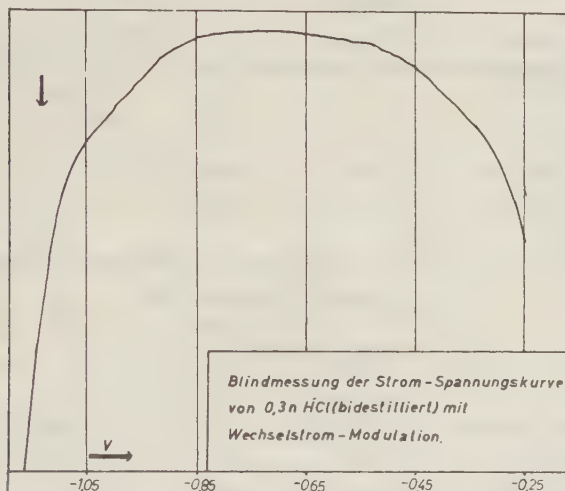
Abb. 20.



Eichreihe für die amalgam-voltammetrische Kupferbestimmung

Für den großen Eichbereich wird lediglich die Empfindlichkeit des Amperemeters geändert, und zwar für Zink, Cadmium und Blei nach $1 \cdot 10^{-8}$ A/mm und für Kupfer nach $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm. (Abbildungen 17 - 20)

Abb. 21.



Die Messungen zur Berechnung der Standardabweichungen für die Bestimmung der einzelnen Metalle werden ebenfalls in einer Lösung gemacht, die alle vier Ionen zugleich enthält. Die Nachweisgrenze bzw. die Garantiegrenze für Reinheit konnte für Kupfer ermittelt werden. Da die als Leitelektrolyt benutzte bidestillierte Salzsäure keine meßbaren Blindwerte und dementsprechend keine Schwankungen für Zink, Cadmium und Blei aufwies, ließen sich deren Nachweisgrenzen nicht berechnen. (Abb.21) Hier werden an Stelle der statistischen Nachweisgrenzen die kleinsten noch meßbaren Konzentrationen eingesetzt. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Angaben der Bestimmungsverfahren wiedergegeben. (Tabelle 12, Seite 50)

Die nur für Kupfer anzugebende Garantiegrenze für Reinheit liegt bei $2,2 \text{ ng/ml} = 55 \text{ ng}$ absolut. Beim Blei erhält man bei $0,2 \text{ ng/ml}$ lediglich einen Wendepunkt in der Stromspannungskurve, der nicht mehr ausgemessen werden kann.

Tabelle 12.

Metall	Konzentr. Bereich	Kleiner Eichbereich			
		rel. Stand. Abweichung		Nachw. Grenze	
	[ng/ml]	Konz. [ng/ml]	[%]	rel. [ng/ml]	abs. [ng]
Zn	0,5 - 20	6	11,7	0,5	12,5
Cd	0,2 - 3	1	7,4	0,2	5
Pb	0,5 - 6	2	11,3	0,2	5
Cu	2 - 12	8	3,1	1,2	30
		Großer Eichbereich			
		rel. Stand. Abw.			
		Konz. [ng/ml]	[%]		
Zn	20 - 80	50	2,9		
Cd	4 - 16	10	3,8		
Pb	10 - 40	25	4,8		
Cu	10 - 40	20	4,8		

4.3.1.1. Tabellen der Bestimmungen ohne Eichzusatz.

Bei den Versuchen, mit denen die Spurengehalte an Zink, Cadmium, Blei und Kupfer erfaßt werden, übersteigt die Aufschlußtemperatur 130° C nicht. Für die analytische Bestimmung gilt der kleine Eichbereich mit der entsprechenden Gerät-Einstellung.

Alle in den Tabellen mit der Einschränkung "kleiner als" versehenen Angaben liegen für Kupfer unterhalb der statistischen Nachweisgrenze und für Zink, Cadmium und Blei unterhalb der Konzentrationsschwelle, die der Schreiber gerade noch registriert. An den Stellen, wo die Zahlenangabe fehlt, ist die Bestimmung durch verschiedene Ursachen gestört worden.

Tabelle 13.

Versuch	P-Sorte	Ein- waage [g]	Analysenergebnisse							
			Zn		Cd		Pb		Cu	
			abs. [ng]	rel. [ppb]	abs. [ng]	rel. [ppb]	abs. [ng]	rel. [ppb]	abs. [ng]	rel. [ppb]
87	V	9,35	90	9,6	< 5	< 0,5	25	2,7	< 30	< 3,2
88	V	12,18	< 12,5	< 1,0	< 5	< 0,4	< 5	< 0,4	< 30	< 2,5
89	V	18,57	--	--	--	--	--	--	45	2,4
90	V	10,76	50	4,7	< 5	< 0,5	10	0,9	165	15
91	IV	14,25	30	2,1	5	0,4	18	1,2	94	6,6
92	IV	7,96	--	--	< 5	< 0,6	13	1,5	41	5,2
93	IV	8,21	18	2,2	< 5	< 0,6	< 5	< 0,6	< 30	< 3,7
94	IV	9,01	< 12,5	< 1,4	< 5	< 0,6	17,5	2	< 30	< 3,3
95	IV	8,18	80	10	5	0,6	20	2,5	45	5,5
96	IV	11,09	12,5	1,1	< 5	< 0,5	34	3,1	< 30	< 2,7
97	IV	12,34	183	15	15	1,2	75	6,1	> 400	> 32

Forts. Tabelle 13.

Versuch	P-Sorte	Ein- wäge	Analyseresultate							
			Zn		Cd		Pb		Cu	
			abs. [ng]	rel. [p.p.b.]	abs. [ng]	rel. [p.p.b.]	abs. [ng]	rel. [p.p.b.]	abs. [ng]	rel. [p.p.b.]
98	IV	12,56	168	13	7,8	0,6	10	0,8	68	5,4
118	I	6,48	--	--	11	1,7	30	4,6	75	12
119	I	5,34	58	11	11	2,1	114	21	113	21
120	VII	5,82	<12,5	< 2,1	< 5	< 0,9	< 5	< 0,9	< 30	< 5,1
122	VII	8,17	18	2,1	< 5	< 0,6	< 5	< 0,6	< 30	< 3,8
148	46 g	8,64	--	--	5	0,6	90	11	30	3,5
151	46 g	7,00	363	52	7,8	1,1	7,5	1,1	69	9,8
149	44	10,35	--	--	5	0,5	68	6,5	88	8,5
150	44	9,28	--	--	89	0,9	88	9,4	--	--
152	46 w	7,15	--	--	5	0,7	34	4,7	43	5,9

Bei der Bewertung der Tabelle 13, Seite 51/52 ist folgendes zu beachten:

Da beim Phosphor IV und V alle Ergebnisse nahe der Nachweisgrenze und darunter liegen, (Ausnahme Versuch Nr. 97 und 98, vgl. weiter unten) lassen sich nicht ohne weiteres Mittelwerte der Relativgehalte bilden. Die Angaben der Relativgehalte, deren zugehörige Absolutwerte unterhalb der konstanten Nachweisgrenze liegen, hängen nur noch von der Größe der Einwaage ab und bilden damit keine echte Vergleichsmöglichkeit untereinander. Generell läßt sich jedoch feststellen, daß die Gehalte der untersuchten Elemente im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-8} % liegen. Der signifikant höhere Gehalt besonders vom Zink bei Versuch Nr. 97 und 98 könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein neues Aufschlußgefäß in Benutzung genommen wurde.

Trotz der geltenden Einschränkungen werden für die einzelnen Phosphorsorten die Mittelwerte der Relativgehalte gebildet. Dabei ist Phosphor IV und V zusammengefaßt (Nr. 97 und 98 werden ausgelassen), und die Gehalte oberhalb und unterhalb der Nachweisgrenze sind getrennt in der Reihe o bzw. u aufgeführt. Die Zahlenangabe in Klammern vor dem Mittelwert als ppb-Gehalt gibt die Anzahl der Einzelwerte und die in der ersten Reihe dahinter stehende Prozentzahl die relative Standardabweichung an.

Tabelle 14.

P-Sorte	Zink	Cadmium	Blei	Kupfer
IV und V	o (6) 5,0 (79%)	(2) 0,5	(7) 2,0 (41%)	(5) 6,9 (70%)
	u (2) < 1,2	(7) < 0,5 ₃	(2) < 0,5	(5) < 3,1
I	o (1) 11	(2) 1,9	(2) 13	(2) 17
	o (1) 2,1	--	--	--
VII	u < (1) 2,1	(2) < 0,7 ₅	(2) < 0,7 ₅	(2) < 4,5
	o (1) 52	(1) 1,1	(2) 6,1	(2) 6,7
46 g	u --	(1) < 0,6	--	--

Forts. Tabelle 14.

P-Sorte	Zink	Cadmium	Blei	Kupfer
44	o --	(2) 0,7	(1) 8,0	(1) 8,5
44 w	o --	(1) 0,7	(1) 4,7	(1) 5,9

Bei Anwendung der Garantiegrenze für Reinheit kann für den Phosphor VII mit Sicherheit behauptet werden, daß der Kupfergehalt 9,5 bzw. 6,7 ppb nicht übersteigt.

4.3.1.2. Tabellen der Bestimmungen mit Eichzusätzen.

Wie schon vorher beim Eisen werden die Zusätze als Chloride in wässriger Lösung in das Aufschlußgefäß pipettiert und das Wasser dann durch Überleiten von Stickstoff abgedampft, wobei mit der angebrachten Heizwicklung leicht erwärmt werden kann. Der Aufschlußrückstand wird in 4 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und dann auf 100 ml aufgefüllt.

Zunächst liegen bei den Versuchen Nr. 99 und 100 die Zusätze in der Größenordnung für die Eichreihen mit den kleinsten Konzentrationen, die Reaktionstemperatur erreicht etwa 120° C und die Phosphorproben sind aus Abschnitt III.

Tabelle 15.

		Einw. [g]	Zink [µg]	Cadmium [µg]	Blei [µg]	Kupfer [µg]
Zusätze			1,00	0,20	0,40	0,60
gefunden	Nr. 99	6,29	0,94	0,23	0,38	0,63
	Nr. 100	7,48	0,98	0,25	0,39	0,63

Um Unterschiede zwischen den zugesetzten und den nach dem Aufschluß gefundenen Mengen sicher feststellen zu können, soll in einer Versuchsreihe mit Zusätzen im Bereich der

Eichreihen für die größeren Konzentrationen die Standardabweichung für die Bestimmung nach dem Phosphoraufschluß ermittelt werden. Der dazu verwendete Phosphor stammt aus den Abschnitten II und III, und der Aufschlußrückstand wird wiederum in 4 ml Salzsäure gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Die Aufschlußtemperatur liegt zwischen 110 und 130°C.

Zusätze: 5 µg Zink, 1 µg Cadmium, 2 µg Blei, 2 µg Kupfer.

Tabelle 16.

Gefunden werden:					
Vers.Nr.	Einw. [g]	Zink [µg]	Cadmium [µg]	Blei [µg]	Kupfer [µg]
105	12,80	--	0,97	--	2,1 ₀
106	5,58	5,9 ₀	1,10	2,2 ₀	2,1 ₀
107	9,44	--	0,95	2,4 ₅	2,0 ₃
108	9,06	--	1,03	2,1 ₂	2,0 ₃
109	11,95	--	1,05	(1,8 ₇)	(1,5 ₃)
110	5,82	6,0 ₃	1,02	2,2 ₀	2,1 ₇
111	6,15	5,6 ₀	1,00	2,0 ₈	2,0 ₃
112	5,79	5,1 ₀	1,09	2,2 ₅	2,1 ₇
113	7,29	4,9 ₇	1,07	2,4 ₀	--
115	6,24	5,1 ₀	1,02	--	2,1 ₀
117	4,73	5,0 ₃	1,02	2,0 ₈	2,0 ₃
126	8,02	4,9 ₀	--	--	2,0 ₃
127	6,30	4,9 ₇	0,98	2,0 ₅	2,1 ₀
128	5,53	4,7 ₃	(1,21)	2,5 ₀	2,1 ₀
129	7,69	4,7 ₇	1,09	2,2 ₂	2,1 ₅
130	8,58	5,6 ₀	1,09	2,3 ₀	2,0 ₃

Berechnete rel.

Standardabw. in %: 8,4 4,7 6,1 2,6

Die in Klammern angegebenen Zahlen sind als größte Abweichung vom Mittelwert ("Ausreißer") bei der Berechnung der Standardabweichung nicht berücksichtigt worden.

In der folgenden Versuchsreihe wird die Aufschlußtemperatur soweit gesteigert, bis eine signifikante Differenz zwischen dem Eichzusatz und den gefundenen Gehalten festzustellen ist. Mit Testlösungen ist vorher sichergestellt worden, daß das mitzugeseetzte Eisen (60 µg) die amalgamvoltammetrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei und Kupfer unter den hier gegebenen Bedingungen nicht stört.

Tabelle 17.

Vers. Nr.	Einwaage [g]	Temperatur [°C]	Zink [µg]	Cadmium [µg]	Blei [µg]	Kupfer [µg]
131	6,84	118	4,9 ₃	1,10	2,3 ₅	2,1 ₀
132	7,19	130	5,0 ₀	1,00	2,0 ₀	1,9 ₇
133	9,43	140	5,1 ₃	0,95	2,0 ₀	1,9 ₈
134	7,93	148	5,0 ₃	1,05	2,1 ₃	2,1 ₇
135	5,17	156	5,3 ₂	1,02	1,9 ₅	4,0 ₀
136	6,43	170	5,2 ₇	0,97	1,8 ₇	3,9 ₅
137	7,37	183	4,8 ₇	1,00	1,9 ₅	<u>3,8₃</u>
138	5,87	192	<u>4,7₇</u>	0,97	2,1 ₃	<u>4,1₃</u>
139	6,68	203	5,3 ₃	1,05	2,1 ₃	4,0 ₀
140	7,48	206	<u>4,4₃</u>	1,00	2,2 ₆	<u>3,5₈</u>
141	6,62	213	<u>3,9₃</u>	0,92	1,9 ₅	<u>3,1₀</u>
142	8,25	217	<u>3,3₀</u>	0,87	<u>1,7₃</u>	<u>3,1₀</u>
143	7,89	221	<u>3,3₄</u>	0,70	<u>1,4₃</u>	<u>2,5₈</u>
144	7,59	205	<u>4,4₃</u>	0,92	2,3 ₅	3,4 ₀
145	6,86	200	<u>4,8₃</u>	1,02	2,0 ₈	<u>3,8₂</u>
146	6,65	210	<u>4,2₀</u>	0,75	1,9 ₅	<u>3,2₀</u>
147	8,52	190	5,1 ₀	1,09	2,2 ₂	3,9 ₅

Die angeführten Aufschlußtemperaturen sind die jeweils erreichten Maximalwerte, der eingewogene Phosphor gehört zu Abschnitt II und VI.

Die Zusätze von 5,0 µg Zink, 1,0 µg Cadmium und 2 µg Blei bleiben unverändert, während sie von Kupfer für Versuch Nr. 131 - 134 bei 2 µg und für Versuch Nr. 135 - 147 bei 4 µg liegen. In der Tabelle zeigen die unterstrichenen Ergebnisse eine signifikante Differenz zwischen Eichzusatz und gefundener Menge an. Demnach darf für eine quantitative Spurenanalyse mit Anreicherung durch den chlorierenden Aufschluß die Reaktionstemperatur 180° C nicht übersteigen. Man erkennt außerdem eine deutliche Abstufung in der Flüchtigkeit der Spuren vom Zink und Kupfer über Cadmium zum Blei.

4.3.2. Die Silberbestimmung mit der Kohle-Elektrode.

Für die voltammetrische Bestimmung von Silber Spuren im Phosphor nach Anreicherung durch den Chloraufschluß sind die rotierende Platin-Elektrode, wachs-imprägnierte Spektralgraphit- und Spektralkohle sowie Spektralkohlepaste-Elektroden auf ihre Anwendbarkeit für dieses Problem geprüft worden. Dabei konnten im wesentlichen die Ergebnisse der kürzlich veröffentlichten Untersuchung von Monien, Specker und Zinke ⁽⁶⁶⁾ bestätigt werden, daß sich nur mit Kohle-Elektroden, deren aktive Oberfläche nach jeder Messung auf mechanischem Wege reproduzierbar neu hergestellt wird, Silberbestimmungen mit hinreichend kleiner Standardabweichung ausführen lassen.

Wie hier festgestellt werden mußte, liegen die relativen Standardabweichungen der Wiederauflösungsströme bei vorgelegten Silberkonzentrationen im Nanogrammbereich für die rotierende Platin- und für die wachs-imprägnierte Graphitelektrode_x) bei etwa 30 - 70 %. Dies gilt sowohl für 0,09 n Salpetersäure, als auch für eine Kaliumnitratlösung gleicher Konzentration als Grundlösung. Damit sind diese Elektroden für die quantitative Silberbestimmung ungeeignet.

Bei Anwendung der wachs-imprägnierten Kohle-Elektrode_x) zeigt sich in Vorversuchen, daß für Wiederholungen der Vorelektrolyse in der gleichen Lösung, ohne Zwischenbehandlung der Elektrodenoberfläche, der zugehörige x) Ringsdorff-Werke GmbH, RW O bzw. RW II

Wiederauflösungsstrom stets um etwa den gleichen Betrag größer wird. Dieses Anwachsen ist offenbar bedingt durch die Vergrößerung der aktiven Fläche der Arbeitselektrode mit jeder anodischen Wiederauflösung. Nach 50 Wiederholungen erreicht der Peak etwa das 8-fache der ursprünglichen Größe. Unter Anwendung eines rechnerischen Ausgleichsverfahrens wird es möglich, eine Bestimmungsmethode für Silber auszuarbeiten.

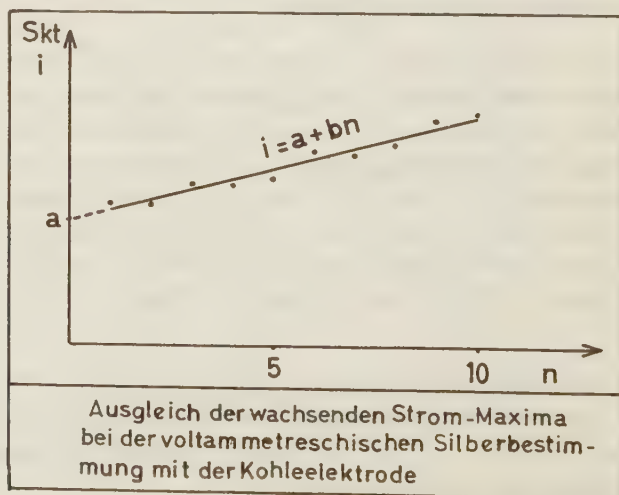
Ist n die Anzahl der Messungen und i die wachsende Höhe der Strom-Maxima, dann lassen sich bei der angenommenen Gesetzmäßigkeit die Meßpunkte näherungsweise durch die Gerade verbinden, die sich durch die Funktion $i = a + bn$ ausdrücken läßt.

Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung⁽²²⁾ kann man nun a und b unter den Bedingungen für die "beste Gerade" bestimmen:

$$a = \frac{\sum n \sum i - \sum n^2 \sum i}{(\sum n)^2 - z \sum n^2} ; \quad b = \frac{\sum n \sum i - z \sum n i}{(\sum n)^2 - z \sum n^2}$$

Dabei ist z - die Zahl der letzten Messung - im vorliegenden Fall stets 10. Als analytische Rechengröße für i wird a eingesetzt, d.h. der Wert, den man durch Extrapolation von n auf 0 erhält. Die Standardabweichung läßt sich aus den Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der Geraden $i = a + bn$ errechnen.

Abb. 22.

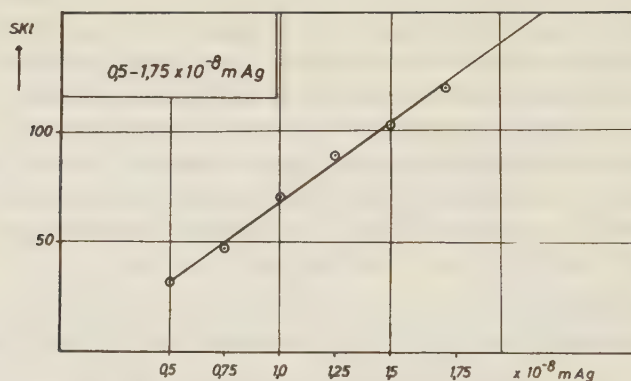


Zur Silberbestimmung löst man den Aufschlußrückstand in 0,8 ml konzentrierter Salpetersäure (10-11 n), füllt im Meßkolben auf 100 ml auf und gibt einen Teil der Lösung in das Elektrolysegefäß. Die Kohle-Elektrode (Rundstab von 150 mm Länge und 6 mm Durchmesser) ist durch 15 min langes Eintauchen in Wachs von 120 - 150° C im Wasserstrahlvakuum einseitig imprägniert, mit feinem Korundpapier an der Grundfläche angeschliffen und mit hartem Filtrierpapier nachbehandelt worden. Als Gegenelektrode dient wieder das System Silber/Silberchlorid und als Strombrücke halbgesättigte Kaliumnitratlösung.

Die Analysenlösung wird 10 min unter Rühren mit nachgereinigtem Stickstoff entlüftet. Als Vorbehandlung für die Arbeits-Elektrode läßt man dann das Potential dreimal von -1 nach +1 V laufen und elektrolysiert anschließend 1 min bei -1 V. Ohne den Rührer abzustellen wird sofort die Strom-Spannungskurve im Potentialbereich von -1 bis +1 V mit der schnellen Geschwindigkeitsstufe der Potentialänderung und des Papervorschubs und mit der AmperemeterEinstellung $1 \cdot 10^{-8}$ A/mm aufgezeichnet. Dabei erscheint der Silber-Peak bei +0,10 V. Um sicher alles Silber wieder aufzulösen, wiederholt man die anodische Oxidation noch zweimal im Bereich von -0,6 bis +0,2 V. Danach kann sofort wieder elektrolysiert und erneut der Wiederauflösungsstrom gemessen werden. Meistens wird nach 10 Wiederholungen und rechnerischem Ausgleich die Standardabweichung ermittelt, deren relative Größe zwischen 2 und 10 % liegt. Mit jedem Wechsel der Analysenlösung muß die Grundfläche der Kohle-Elektrode mit Korund- und Filtrierpapier erneuert werden.

Die entsprechend aufgestellte Eichreihe (Abbildung 23) gilt für $0,5 - 1,75 \cdot 10^{-8}$ m Silberlösungen. Die statistische Nachweisgrenze kann wegen des Fehlens von Blindwerten nicht ermittelt werden. Die relative Standardabweichung liegt für eine $1,5 \cdot 10^{-8}$ m Silberlösung (etwa 1,6 ng/ml) bei 2 % nach rechnerischer Reduktion der Meßwerte.

Abb. 23.



Eichreihe für die voltammetrische Silberbestimmung mit einer Kohlelektrode

Die folgenden Silberbestimmungen im Phosphor wurden mit der Kohle-Elektrode ausgeführt. Die Chlorierungstemperatur liegt um 120° C.

Tabelle 18.

Aufschluß Nr.	Phosphor- Sorte	Einwaage	Silbergehalt
		[g]	[ppb]
64	52	7,98	9,9
66	53	9,39	6,4
68	53	9,15	9,7
69	53	11,31	9,3
70	53	9,33	7,3
72	52	8,30	10,7

Als Mittelwert für Phosphor 52 erhält man 10,3 ppb und für 53 8,1 ppb, wobei die relative Standardabweichung für 4 Bestimmungen 22 % beträgt.

Einschränkend muß für diese Methode noch ihre begrenzte

Anwendbarkeit erwähnt werden. Als nämlich die gleiche Kohle-Elektrode nach einigen Wochen wieder eingesetzt werden sollte, waren die Meßwerte der Eichreihe nicht zu reproduzieren.

4.3.3. Die Silberbestimmung mit der Kohlepaste-Elektrode.

Für weitere Silberbestimmungen wird die Kohlepaste-Elektrode in der Konstruktion verwendet, wie sie von Monien beschrieben wird. (66)

Abb. 24.



Ein 150 mm langes, siliconisiertes (Vgl. Seite 43) Glasrohr 6 mit einem Innendurchmesser von 7,5 mm ist in einen Polyäthylenstopfen 5 NS 14,5 eingeklebt. Dieser trägt den Messingkopf 4 mit der Rändelschraube 2, mit der die Gewindestange 1 und der daran befestigte Teflonkolben 8 auf und ab bewegt wird. Als Kontakt zur Kohlepaste 9 dient ein Platindraht 7, der in eine Bohrung der Gewindestange eingelötet ist. An der Klemmschraube 3 wird der Verbindungsdraht zum Polarographen befestigt. Die Kohlepaste ist durch Anteilen von 50 g Kohlepulver_x) mit 20 ml Nujol hergestellt worden. 2,6 g davon (Dichte 1,18) werden jeweils 5 cm tief in das Glasrohr gepreßt und mit dem Spatel am Ende des Glasrohrs zu einer glatten Fläche abgestrichen. Für jede Messung kann durch Drehen der Rändelschraube die Paste 1 - 2 mm aus dem Glasrohr gepreßt, wieder geglättet und damit eine

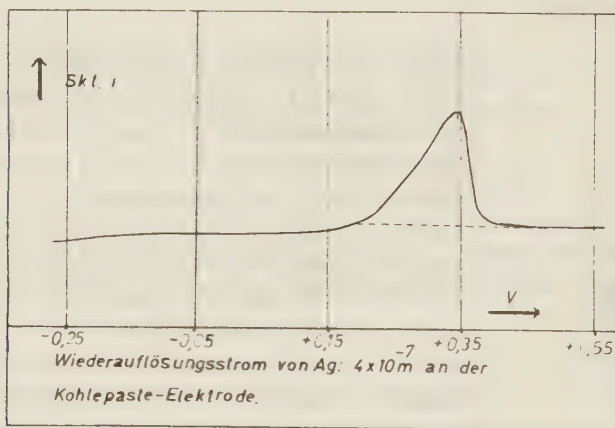
neue Elektrodenoberfläche geschaffen werden.

Im Unterschied zur wachs-imprägnierten Kohle-Elektrode werden die Silberbestimmungen mit der Kohlepaste-Elektrode unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

x) Ringsdorff-Werke GmbH, RW B-Spektralkohlepulver

Nach Lösen des Aufschlußrückstandes in 1 ml konzentrierter Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser wird in einem 25 ml-Meßkolben der p_H -Wert mit verdünnter Kalilauge auf 4 - 5 eingestellt und aufgefüllt. 12 ml von der Lösung werden 5 min bei $-0,25$ V elektrolysiert und dann ohne Abschalten des Rührers die Strom-Spannungskurven aufgezeichnet, wobei das Potential nach $+0,75$ V abläuft. Die Stromspitze des Silbers erscheint bei etwa $+0,35$ V.

Abb. 25.



Nach jeder Messung muß die Oberfläche der Arbeitselektrode auf die oben beschriebene Weise erneuert werden. Der unterschiedliche Gehalt der Proben macht es erforderlich, in zwei Eichreihen zu messen: Von $1 - 10 \cdot 10^{-8}$ m ($1,08 - 10,8$ ng/ml) bei der Amperemeter-Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-8}$ A/mm und von $1 - 8 \cdot 10^{-7}$ m ($10,8 - 86,4$ ng/ml) bei $1 \cdot 10^{-7}$ A/mm. (Abbildung 26 und 27)

Da die Grundlösung keine Blindwerte aufweist, entfällt die Bestimmung der statistischen Nachweisgrenze. Bei längeren Elektrolysezeiten als 5 min können auch noch die Spitzenströme von Silberkonzentrationen < 1 ng/ml mit entsprechend wachsender Standardabweichung gemessen werden. Als Standardabweichung von je 10 Messungen wird im kleinen Bereich bei $4 \cdot 10^{-8}$ m und im größeren Bereich bei $4 \cdot 10^{-7}$ m Silberlösung in beiden Fällen 8 % berechnet.

Abb. 26.

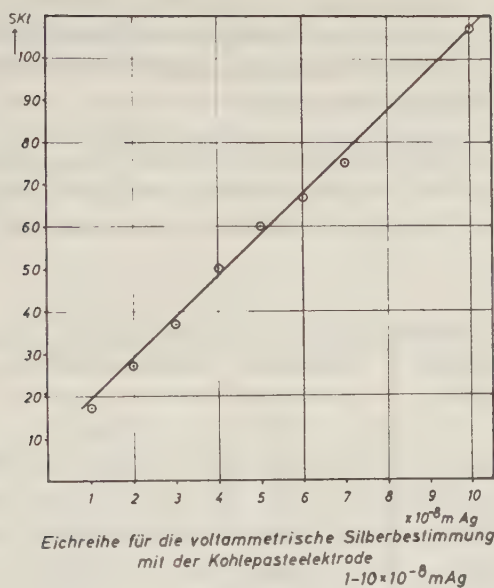
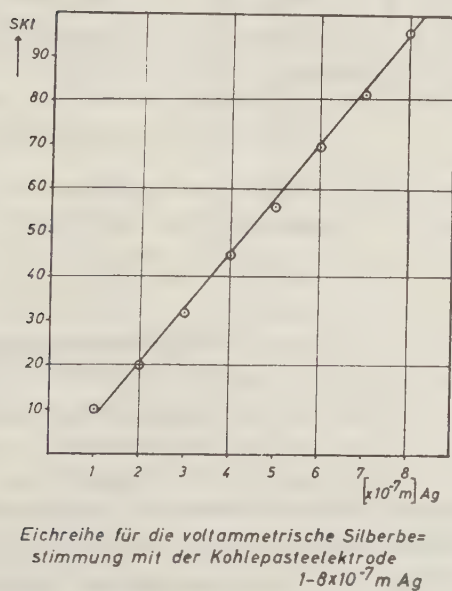


Abb. 27.



Eine Besonderheit bei der Kohlepaste-Elektrode ist der inhomogen verteilte Kupfergehalt in der Kohle, der sich gelegentlich durch eine mehr oder weniger große Stromspitze im Bereich von +0,15 V bemerkbar macht, jedoch bei der nächsten Messung wieder verschwunden ist.

Insgesamt ist mit der Kohlepaste-Elektrode der Silbergehalt in 14 Phosphorproben bestimmt worden, von denen 2 mit Eichzusatz waren. Die Aufschlußtemperatur liegt jeweils bei 120 - 130° C.

Tabelle 19.

Versuch Nr.	Phosphor- Sorte	Einwaage [g]	Silbergehalt rel.	
			[ppb]	
153	VI	12,35	82	
154	VII	15,28	5,5	
158	VII	12,09	4,4	
159	VII	15,15	6,5	
160	VII	15,93	6,9	
161	VII	14,94	3,8	
162	VII	12,27	4,5	
155	I	12,58	98	
156	I	11,81	83	
157	I	11,75	54	
164	I	13,40	87	
165	I	15,79	63	
			Silberzus. [g]	Silber gef. [g]
163	VII	16,12	1,62	1,69
166	VII	14,42	1,62	1,76

Die relative Standardabweichung von 6 Bestimmungen im Phosphor VII ist 23,5 % und von 5 Bestimmungen im Phosphor I 23,4 %.

Versuche, die Silberspuren mit der Kohlepaste-Elektrode in der salzsauren Lösung zu erfassen, in der Zink, Cadmium, Blei und Kupfer bestimmt werden, mißlingen vermutlich deshalb, weil in der 0,3 n Salzsäure das Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid bereits bei einem Silbergehalt von $6 \cdot 10^{-9}$ Mol/l überschritten wird.

5. Experimenteller Teil II: Arsen

5.1. Die Arsenchlorierung.

Für das Phosphorhomologe Arsen ist die dem weißen Phosphor entsprechende Modifikation des gelben Arsens schon bei Zimmertemperatur nicht mehr beständig. Aber auch die stabile metallische Modifikation, das graue Arsen, reagiert schon bei relativ niedrigen Temperaturen mit gasförmigem Chlor. Bereits Dumas (67,68) berichtet über die Arsenchlorierung, wobei im Temperaturbereich von 100°C neben dem hauptsächlich entstehenden Arsentrichlorid auch Arsenpentachlorid als Reaktionsprodukt auftreten soll. Inzwischen ist aber zweifelhaft geworden, ob das freie Arsenpentachlorid bei normalen Bedingungen überhaupt existiert. (69)

Die analytische Anwendung des chlorierenden Aufschlusses für arsenhaltige Mineralien und Legierungen ist schon erwähnt worden. (2. Abschnitt) Bei der Reaktion zum Arsentrichlorid werden 65,11 Kcal frei. (70)

Die Chlorierung des Arsens wird hier unter den gleichen Bedingungen wie beim Phosphor durchgeführt. An der Apparatur fehlt lediglich die eine Heizwicklung zwischen Chloriergefaß und Vorlage, und das Übergangsstück ist zur Vorlage geneigt, damit das kondensierende Trichlorid in die Vorlage tropfen kann. Für das Arsen ist die Chlorierungsreaktion naturgemäß schwerer zu handhaben als für Phosphor. In der flüssigen Phosphorphase herrscht durch Konvektion praktisch homogene Temperaturverteilung. Die festen Arsenstücke dagegen reagieren mit zunehmender Temperatur an bevorzugten

Stellen, wo dann unter Aufglühen das Arsen verdampft. Andererseits überziehen sich die Stücke bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ mit einer Schicht fester Reaktionsprodukte, die die restlose Chlorierung des Arsens verhindern. Am besten reagieren Korngrößen von 2 - 5 mm Durchmesser, und die optimale Temperatur im Hinblick auf die Spurenanalyse liegt bei $150 - 170^{\circ}\text{C}$. Staubbörmig zerkleinertes Arsen bildet ebenfalls auf der Oberfläche eine reaktionshemmende Schicht, so daß die Arsenchlorierung in dieser Form ungünstig ist. Für die Versuche stehen 100 g Arsen (puriss., 99,999 %ig, Fa. Fluka) und eine größere Menge Arsen (rein, Fa. Riedel deHaen) zur Verfügung.

Nach der Chlorierung bleibt im Aufschlußgefäß eine je nach Reaktionstemperatur und Arsenqualität unterschiedliche Menge eines asche-artigen Rückstandes, der mitunter Kohlenstoff und bei Reaktionstemperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ Flitter von nicht chloriertem Arsen enthält. Wie qualitativ festgestellt wurde, ist in dem Rückstand auch Arsen^V und Antimon^V vorhanden. In welcher Form diese Wertigkeitsstufe stabilisiert ist, ist nicht näher untersucht worden. (Vgl. Abschnitt 5.4.) Im Verbindungsrohr zur Vorlage findet sich ein Belag von Antimontrichlorid. Der Hauptbestandteil in der Vorlage besteht aus Arsentrichlorid, das einen Teil des überschüssigen Chlors absorbiert hat. Außerdem lassen sich wechselnde Mengen von Arsen^V und Antimon^{III} nachweisen.

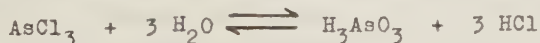
Zur Spurenanalyse im Rückstand wird dieser wie beim Phosphor in Säuren gelöst, und dann in der wässrigen Lösung einzelne Elemente oder Gruppen bestimmt. Für die Untersuchung des Gehalts von mitübergegangenen Spuren in der Vorlage erscheinen die Voraussetzungen beim Arsen viel günstiger als beim Phosphor, da nach der von Wunderlich und Göhring für hochreines Germaniumtetrachlorid angewandten Methode, (71) Spurenverunreinigungen im Arsentrichlorid nach Ausschütteln mit konzentrierter Salzsäure in der wässrigen Phase angereichert und bestimmt werden können. Bei der Herstellung von Arsen für Halbleiterzwecke wird das Verfahren (79) in einer Zwischenstufe zur Reinigung von Arsentrichlorid angewendet.

5.2. Untersuchung zur Bestimmung von Spurengehalten in Arsentrichlorid durch Extraktion mit Salzsäure.

Zur Kenntnis der Bedingungen für die Extraktion von Spuren mit konzentrierter Salzsäure, werden zunächst Verfahren mit Arsentrichlorid ausgearbeitet. Dabei wird Arsentrichlorid mit Salzsäure geschüttelt. In der Salzsäure gelöstes Arsentrichlorid kann anschließend mit Chloroform in mehreren Stufen wieder zurückextrahiert werden.

5.2.1. Das System Arsentrichlorid/Salzsäure.

Je 3 Proben vom 50 ml Arsentrichlorid und 25 ml 7,6 n Salzsäure werden 20 sec bzw. 1 min geschüttelt. Die dazu verwendeten Schütteltrichter sind am besten mit Teflon-Hahnküken ausgestattet und müssen vollkommen fettfrei sein, um danach die einwandfreie Phasentrennung zu garantieren. Wie der Mittelwert der jodometrischen Bestimmung des Arsens in je drei 1-ml-Portionen Salzsäure von jeder Probe ergibt, enthält die Salzsäure 22,2 Gewichtsprozent Arsentrichlorid bzw. 4,04 % des eingesetzten Arsentrichlorids lösen sich in der Salzsäure, und das vorhandene Gleichgewicht hat sich bereits nach 20 sec eingestellt, da zwischen den Proben, die 20 sec und 1 min geschüttelt worden sind, kein Unterschied zu erkennen ist. Da das Hydrolysegleichgewicht



in der sauren Lösung ganz auf der linken Seite liegt, bestehen die beiden Phasen nach gegenseitiger Sättigung vollkommen stabil nebeneinander.

5.2.2. Verteilung von Arsentrichlorid im System Salzsäure/Chloroform.

Mit zunehmender Verdünnung der in Bezug auf Arsentrichlorid gesättigten Salzsäure verschiebt sich das oben angeführte Gleichgewicht nach rechts, wobei schon bald das Löslichkeitsprodukt für arsenige Säure überschritten wird und Arsentrioxid ausfällt. Für spurenanalytische Zwecke

ist es daher notwendig, die relativ hohe Arsentrichlorid-Konzentration zu verkleinern. Dazu eignet sich die Extraktion mit Chloroform.

Bei der Anwendung gleicher Phasenvolumina stehen bei Zimmertemperatur nach 30 sec Schütteln jeweils 80 % des vorhandenen Arsentrichlorids in der organischen Phase mit 20 % in der wässrigen Phase im Gleichgewicht, was einem Verteilungskoeffizienten von 4 entspricht. Damit kann in dreistufiger Extraktion unter Vernachlässigung der geringen Volumenänderung etwa 99 % des ursprünglich in der Salzsäure vorhandenen Arsentrichlorids extrahiert werden. Ist das Volumen der organischen Phase doppelt so groß, werden entsprechend 99,8 % extrahiert. In der auf diese Weise weitgehend vom Arsen befreiten Salzsäure können einige Metalle mit photometrischen Methoden bestimmt werden.

5.2.3.1. Photometrische Aluminium- und Eisenbestimmung im salzsauren Extrakt von Arsentrichlorid ohne Eichzusätze.

Für die Aluminiumbestimmung mit Chrom-Azurool S muß das Arsen weitgehend aus dem salzsauren Extrakt entfernt werden, da Arsen^{III}-Konzentrationen $> 0,1$ mg/ml bei diesem Verfahren stören. Für die Eisenbestimmung mit Bathophenanthrolin würde schon zweimaliges Extrahieren der Salzsäure mit Chloroform genügen. Im einzelnen wird die folgende Vorschrift ausgearbeitet:

Proben von 20 und 100 ml Arsentrichlorid werden im Schütteltrichter 1 min intensiv mit 10 ml 7,6 n Salzsäure geschüttelt. Nach Ablassen des Arsentrichlorids extrahiert man aus der Salzsäure dreimal 1 min mit 20 ml Chloroform das darin gelöste Arsentrichlorid und fügt zur Oxidation von Eisen^{II} einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzu. Die Eisensuren können nun durch zweimal 3 min langes Ausschütteln mit je 10 ml Isobutylmethylketon abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Wasser zurückgeschüttelt und nach Zusatz von 10 ml 20 figer Perchlorsäure gemäß der Vorschrift im Abschnitt 4.2.3.1. bestimmt werden.

Zur Aluminiumbestimmung wird die Salzsäure nach Abtrennung

des Eisen vorsichtig im Quarzbecherglas eingedampft. Dabei verhindert man das Abdampfen von Aluminiumspuren durch Zusatz einiger Tropfen Perchlorsäure. Wenn das Volumen der Lösung nur noch 0,5 bis 1 ml beträgt, wird auf 50 ml verdünnt und Aluminium, wie im Abschnitt 4.2.3. beschrieben, bestimmt.

Nach Abzug der Blindwerte beträgt der Mittelwert der so bestimmten Relativgehalte in 8 Proben von 20 ml und 2 Proben von 100 ml Arsentrichlorid für Eisen 0,24 und für Aluminium 0,12 ppm.

Die ermittelte relative Standardabweichung liegt beim Eisen bei 4,5 und beim Aluminium bei 9,5 %.

5.2.3.2. Photometrische Aluminium- und Eisenbestimmung mit Eichzusätzen.

Entscheiden für den Erfolg der Analyse von Spuren im Arsentrichlorid mit dem beschriebenen Verfahren ist ihre Verteilung im System Salzsäure-Arsentrichlorid. Zur Untersuchung des Problems werden wieder bekannte Mengen der in Frage kommenden Elemente zugesetzt. Zunächst werden Kristalle von Salzen gewogen und in die Schütteltrichter gegeben, was aber z.B. beim Blei auf Schwierigkeiten hinsichtlich der Löslichkeit stieß. Einfacher und exakter ist die Methode, wenn sich die Zusätze bereits in gelöster Form in der Salzsäure befinden.

Für die folgenden Versuche werden 2 ml einer Lösung mit 1 mg/ml Aluminium zusammen mit 2 ml einer Eisen^{III}-Lösung die 2 mg/ml enthält, mit konzentrierter Salzsäure auf 1 l aufgefüllt. Damit enthält die Säure 2 µg/ml an Aluminium und 4 µg/ml an Eisen, wobei die Säurekonzentration praktisch unverändert bleibt. Mit jeweils 10 ml dieser Säure werden 20 ml Arsentrichlorid 1 min lang extrahiert, dann Eisen und Aluminium getrennt, wie im Abschnitt 5.2.3.1. aufgeführt und photometrisch bestimmt. Der Eisen-Bathophenanthrolinkomplex muß dabei zur Messung am Elko II in 25 ml Chloroform gelöst sein.

Von 10 Einzelbestimmungen werden als Mittelwert $55,9 \mu\text{g}$ mit einer relativen Standardabweichung von $3,9 \%$ erhalten. Der Mittelwert für Aluminium liegt bei $28,1 \mu\text{g}$ mit der relativen Standardabweichung $4,2 \%$.

Außerdem sind in der Salzsäure ohne Arsentrichlorid-Extraktion nach Abtrennung des Eisens 10 Aluminiumbestimmungen ausgeführt worden, wobei als Mittelwert $20,4 \mu\text{g}$ mit einer relativen Standardabweichung von $3,1 \%$ gefunden wurde.

Zum Vergleich werden noch einmal die bei der Aluminium- und Eisenbestimmung in Arsentrichlorid erzielten Ergebnisse und die ermittelten Standardabweichungen tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle 20.

	Mittelwerte		$s_{\text{rel}}(x)$ %
	abs. [μg]	rel. [ppm]	
1. a) Reine Fe^{II} -Lsg. $0,4 \mu\text{g/ml}$			1,1
b) Fe-Best. in HCl in Gegenwart von H_3PO_4 , $42,4 \mu\text{g}$ Fe^{III} vorgelegt.	41,8		3,1
c) Fe-Best. in AsCl_3 , mit Eichzus.: $40,0 \mu\text{g}$ Fe^{III}	55,9		3,9
d) Fe-Best. in AsCl_3 , ohne Eichzusatz.	17,0	0,24	4,1
2. a) Reine Al-Lsg.: $0,1 \mu\text{g/ml}$			0,75
b) Al-Best. in HCl nach Abtrennung von Fe, $20 \mu\text{g}$ Al vorgelegt.	20,4		3,1
c) Al-Best. in AsCl_3 , mit Eichzusatz: $20 \mu\text{g}$ Al	28,1		4,2
d) Al-Best. in AsCl_3 ohne Eichzusatz	8,5	0,12	9,5

(x) s_{rel} = relative Standardabweichung

Wie man sieht, stimmt die Differenz der Mittelwerte von $c - b$ beim Aluminium innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem von d überein. Damit ist erwiesen, daß die Methode für die Aluminiumbestimmung anwendbar ist und daß das Lösungsgleichgewicht für Aluminium im System Salzsäure/Arsentrichlorid weitgehend auf der Seite der wässrigen Phase liegt. Für Eisen sollten die Verhältnisse ähnlich liegen, obschon hier wegen der unterschiedlichen Zusätze kein direkter Vergleich von b und c möglich ist.

5.2.4. Methoden zur photometrischen Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer in Arsentrichlorid.

Für die analytische Untersuchung des Verhaltens von Spurengehalten an Zink, Blei und Kupfer im Salzsäure/Arsentrichlorid-System werden zunächst Methoden mit Dithizon⁽⁷³⁾ und Oxalsäure-bis-(cyclohexyliden)-hydrazid⁽⁷⁴⁾ angewendet. Mit Dithizon als Gruppenreagenz können 1.) die drei Metalle kombiniert bei p_H 8,5 mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung extrahiert und Blei und Zink dann mit 0,001 n Salzsäure von Kupfer in der Tetraphase getrennt werden. Blei und Zink gelangen anschließend nach Teilen der salzsauren Lösung getrennt als Dithizonate zur Messung. Für die Kupferbestimmung ist es in diesem Fall günstiger, das Dithizon zu zerstören und den Kupfer-Oxalsäure-bis-(cyclohexyliden)-hydrazid-Komplex zu messen.

2.) kann Kupfer auch direkt in einem aliquoten Teil mit diesem Reagenz erfaßt werden, während Blei und Zink ebenfalls einzeln, wie im ersten Fall, bestimmt werden. In relativ reinen Lösungen mit nicht zu kleinen Gehalten der gesuchten Metallionen ist die 2. Methode der umständlicheren gemeinsamen Extraktion vorzuziehen.

Im einzelnen wird bis nach der Abtrennung des Eisens wie bei der Bestimmung von Aluminium im Arsentrichlorid gearbeitet. Es ist jedoch nicht notwendig, beim Eindampfen des salzsauren Extraktes Perchlorsäure zuzufügen.

Zur Blei- und Zinkbestimmung wird die eingedampfte

Salzsäure (0,5 - 1,0 ml) bzw. der schwach salzsaure Extrakt aus der Dithizon-Tetrachlorphase gemäß 1.) je nach Gehalt aufgefüllt und aliquote Teile in Schütteltrichter gegeben.

Bei der Ausführung der Bleibestimmung kann nach folgender Vorschrift gearbeitet werden:

Nach Zusatz von 20 ml 2 n Natriumacetat-Lösung, 2 ml 20 %iger Kalium-Natriumtartratlösung wird mit verdünnter Ammoniaklösung der p_H -Wert der Analysenlösung auf 8,5 eingestellt und noch 10 ml 10 %ige Kaliumcyanidlösung zugegeben. Blei läßt sich nun selektiv durch 3 min Schütteln mit 20 ml einer Lösung von 100 mg Dithizon in 1 l Tetrachlorkohlenstoff extrahieren. Der Dithizon-Überschuß in der organischen Phase kann durch zwei- oder dreimaliges Waschen mit 0,01 n Ammoniaklösung entfernt und die karminrote Bleidithizonatlösung bei 510 nm mit dem Elko II gegen reines Tetra photometriert werden.

Die Eichfunktion verläuft im Bereich von 0,05 - 2,5 $\mu\text{g/ml}$ linear und lautet:

$$c = \frac{E - 0,002}{0,288} \quad [\mu\text{g/ml}]$$

Der entsprechende Wert für ξ liegt bei 59600 und die relative Standardabweichung für 1 $\mu\text{g/ml}$ bei 1,9 %. Die aus 25 Blindwerten ermittelte Nachweisgrenze ist 0,038 $\mu\text{g/ml}$ oder 0,76 μg absolut und die Garantiegrenze für Reinheit demgemäß 0,080 $\mu\text{g/ml}$ bzw. 1,6 μg absolut.

Für Zinkspuren wird die quantitative Dithizonatbildung bei 4,5 bis 0,5 durch den großen Reagenzüberschuß erzwungen, während störende Kationen noch mit Thiosulfat maskiert werden können. Der etwa vorhandene Cadmiumgehalt ist so klein, daß er nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht.

Zu einem aliquoten Teil der Analysenlösung gibt man zur Zinkbestimmung der Reihe nach 2 ml 20 %ige Kalium-Natriumtartrat-, 20 ml 2 n Natriumacetat-Lösung und stellt mit verdünntem Ammoniak auf p_H 4,5 bis 5,0 ein. Nach Zusatz von 10 ml Thiosulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 50 %ig) wird zweimal mit je 10 ml Dithizon-Tetrachlorlösung

3 min extrahiert. Die vereinten Extrakte dürfen höchstens zweimal ganz kurz zur Entfernung des Reagenzüberschusses mit 0,01 n Ammoniaklösung gewaschen werden. Photometriert wird dann gegen reines Tetra bei 530 nm und der Schichtdicke 1 cm.

Die auf diese Weise hergestellte Eichreihe von 0,01 - 0,6 µg/ml entspricht der Funktion:

$$c = \frac{E - 0,006}{1,34} \quad [\mu\text{g/ml}]$$

Die relative Standardabweichung von 10 Messungen bei 0,1 µg/ml beträgt 4 % und ϵ liegt bei 92000. Die Nachweisgrenze aus 25 Blindwerten berechnet ist mit 0,027 µg/ml = 0,54 µg absolut anzugeben und die Garantiegrenze für Reinheit mit 0,058 µg/ml = 1,16 µg absolut.

Bei der Kupferbestimmung mit Oxalsäure-bis-(cyclohexylden)-hydrazid stören die bei dieser Untersuchung anwesenden Mengen an Blei und Zink nicht. Sie wird auf folgende Weise ausgeführt:

Die Analysenlösung befindet sich in einem 50 ml Meßkolben. Dazu kommen 10 ml einer Ammoniumcitrat- und 5 ml einer Oxalsäure-bis-(cyclohexylden)-hydrazidlösung. Die Citratlösung enthält 300 g Citronensäure und 380 ml mindestens 25 %iger Ammoniaklösung im Liter, während 0,5 g von dem Kupferreagenz unter Erwärmen in 50 ml Äthanol gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt werden. Die Analysenlösung soll einen p_H -Wert von 9 haben und kann 30 min nach Auffüllen mit Wasser bei 590 nm und $d = 1,00$ photometriert werden.

Die Eichfunktion des Verfahrens lautet:

$$c = \frac{E - 0,003}{0,228} \quad [\mu\text{g/ml}]$$

Der molare Extinktionskoeffizient hat den Wert 14560. Als relative Standardabweichung aus 10 Messungen bei 1 µg/ml wird 0,76 % gefunden. Die Nachweisgrenze aus 25 Blindwerten berechnet liegt bei 0,013 µg/ml = 0,65 µg

absolut und die Garantiegrenze für Reinheit bei $0,045 \mu\text{g/ml}$
= $2,25 \mu\text{g}$ absolut.

5.2.4.1. Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer im Arsentrichlorid ohne Eichzusätze.

Gemäß der Vorschrift auf Seite 68 werden 7 Arsentrichlorid-Proben von 20 ml mit 10 ml Salzsäure extrahiert. Nach Abtrennung von Arsen und Eisen, Eindampfen der salzsauren Lösung und Verdünnen mit Wasser wird bei 4 der Proben Zink, Blei und Kupfer bei p_H 8,5 gemeinsam mit 20 ml Dithizon-Tetralösung 3 min lang extrahiert und dann Zink und Blei mit 10 ml $0,001 \text{ n}$ Salzsäure 3 min zurückgeschüttelt. Auf 50 ml aufgefüllt kann in je 20 ml der Lösung Zink und Blei getrennt als Dithizonat gemessen werden. Die das Kupfer als Dithizonat enthaltende Tetralösung wird nach Zusatz von 2 - 3 ml konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Brom zur Zerstörung des Dithizonats fast zur Trockene eingedampft. Mit etwas konzentrierter Salzsäure und Wasser spült man den Rückstand in einen 50 ml Meßkolben und bestimmt Kupfer nach der obenstehenden Vorschrift.

Bei den drei anderen Proben ist der Rückstand nach Eindampfen des salzsauren Extraktes vom Arsentrichlorid sofort in einen 50-ml-Meßkolben überführt worden, und Zink, Blei und Kupfer in je 10-ml-Anteilen davon bestimmt worden.

Die für die Proben gemessenen Extinktionen liegen ausnahmslos in der Größenordnung der Blindwerte. Damit können als Ergebnis nur die durch die jeweilige Nachweisgrenze bzw. Garantiegrenze für Reinheit gegebenen und von der Größe der Einwaage abhängigen oberen Grenzen der Gehalte angegeben werden. (Tabelle 21)

Die folgenden Angaben beziehen sich auf die ersten 4 Proben, wo für die Kupferbestimmung die gesamte und für Zink und Blei jeweils $4/10$ der Einwaage verwendet wurden. (Tabelle 22)

Die Ergebnisse zeigen einen unerwartet hohen Reinheitsgrad des Arsentrichlorids im Bezug auf die untersuchten

Elemente, was der Sicherstellung durch Analysen mit Eichzusätzen bedarf.

Tabelle 21.

	Zink		Blei		Kupfer	
	E _{530 nm}	[μg]	E _{510 nm}	[μg]	E _{590 nm}	[μg]
Nachweisgr. des Verfah- rens	0,169	0,54	0,082	1,1	0,006	0,65
Mittelwert der 7 Pro- ben	0,178		0,081		0,003	

Tabelle 22.

	Zink	Blei	Kupfer
Relativge- halt der 4 Proben	$< 1,9 \cdot 10^{-6} \%$	$< 2,7 \cdot 10^{-6} \%$	$< 0,9_2 \cdot 10^{-6} \%$
Garantie- grenze für Reinheit	$4,1 \cdot 10^{-6} \%$	$5,6 \cdot 10^{-6} \%$	$3,2 \cdot 10^{-6} \%$

5.2.4.2. Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer in Arsentrichlorid mit Eichzusätzen.

Die zur Untersuchung verwendeten Zusätze befinden sich wiederum in der zur Extraktion benutzten Salzsäure, und zwar enthält diese pro Liter 4 mg Zink, 20 mg Blei und 50 mg Kupfer.

Zunächst soll festgestellt werden, ob mit der Arsentrichlorid-Extraktion die die Bestimmungsverfahren störenden Elemente in den salzsauren Extrakt gelangen. Dazu werden 3 Arsentrichlorid-Proben wie vorher mit reiner Salzsäure behandelt. Nach dem Eindampfen des Extraktes werden jeweils 10 ml der dotierten Salzsäure zugegeben und ebenfalls vorsichtig eingedampft. Auf 50 ml aufgefüllt, werden jeweils

10 ml Anteile davon zu Einzelbestimmungen von Zink, Blei und Kupfer entnommen und dabei verfahren, wie bereits im Abschnitt 5.2.4.1. beschrieben.

Tabelle 23.

Versuch	Zink		Blei		Kupfer	
	vorgel.	gef.	vorgel.	gef.	vorgel.	gef.
	[μg]	[μg]	[μg]	[μg]	[μg]	[μg]
1)	40	41,1	200	194	500	514
2)	40	40,9	200	210	500	512
3)	40	39,5	200	210	500	509

Die Differenzen zwischen vorgelegten und gefundenen Mengen liegen offensichtlich innerhalb der Fehlergrenze, und man kann demnach annehmen, daß das Verfahren selbst störungsfrei ablaufen kann.

Mit 10 ml Anteilen der dotierten Salzsäure sind auch noch 11 Extraktionen von je 20 ml Arsentrichlorid ausgeführt und danach wieder Zink, Blei und Kupfer in aliquoten Teilen wie vorher bestimmt worden. Als Ergebnis ist der jeweils berechnete Mittelwert mit der zugehörigen relativen Standardabweichung aufgeführt.

Tabelle 24.

	Zink	Blei	Kupfer
Mittelwert [μg]	38,9	190	467
rel. Stand. [%]	6,0	6,2	5,8

Wie man sieht, besteht zwischen der vorgelegten und der gefundenen Menge beim Zink eine Differenz von 2,8 %, beim Blei von 5 % und beim Kupfer von 6,6 %. Bei der Anzahl von 11 Messungen hängt es von der Größe der geforderten statistischen Sicherheit ab, ob die Unterschiede als reell anzusehen sind. Für eine Sicherheit $> 95 \%$ sind die Unterschiede nicht signifikant.

Um zu einer sicheren Aussage über die Verteilung von

Zink, Blei und Kupfer zu gelangen, bedarf es weiterer Untersuchungen, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

5.3. Die Untersuchung des Rückstandes nach dem Chloraufschluß von Arsen.

Für die spurenanalytische Untersuchung des Rückstandes sind insgesamt 37 Aufschlüsse gemacht worden, davon 4 mit dem Arsen puriss. mit Reinheitsangabe 99,999 % und 33 mit Arsen rein, ohne Reinheitsangabe. Die Einwaage der Proben vereinfacht sich beim Arsen weitgehend, da keine Reaktion mit dem Luftsauerstoff unter Entzündung zu fürchten ist. Das Probematerial von Riedel deHaen kommt im wesentlichen in im Achatmörser zerkleinerter Form als Siebfraktion von 3 - 5 mm zur Chlorierung, während das reinste Arsen bereits in Stücken dieser Größe vorliegt. Lediglich dieses reinste Arsen wird unter Stickstoff aufbewahrt.

Der Gehalt der untersuchten Verunreinigungen ist durchschnittlich um 2 - 4 Zehnerpotenzen höher als beim Phosphor. Deshalb besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Metalle, die beim Phosphor nur noch amalgamvoltammetrisch erfaßt werden konnten, auch mit photometrischen Methoden zu bestimmen, deren Nachweisgrenzen erheblich höher liegen und bereits im Zusammenhang mit der Extraktion von Arsentrichlorid mit Salzsäure angewendet worden sind.

5.3.1.1. Eisenbestimmung mit Bathophenanthrolin ohne Eichzusätze.

In einer Reihe von Aufschlüssen, die gleichzeitig dazu dienen, zu Erfahrungen hinsichtlich der optimalen Aufschlußbedingungen zu kommen, wird zunächst nur Eisen im Rückstand bestimmt. Dieser wird jeweils in etwa 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und über eine Quarzfritte in einen 100-ml-Meßkolben filtriert. Nach dem Auffüllen werden 10 ml-Proben entnommen, in denen Eisen unter Zusatz von 20 %iger Perchlorsäure wie üblich bestimmt wird.

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Daten der mit 1 a - 11 a bezeichneten Aufschlüsse, bei denen Arsen "rein" verwendet wird.

Tabelle 25.

Vers. Nr.	Einw. [g]	Gasgemisch		Aufschl. Temp. [°C]	Vers. Dauer [h]	Eisen gef. [ppm]
		Cl ₂ [l/h]	N ₂ [l/h]			
1a	11,04	8	60	90-100	9,5	1,2
2a	9,87	8	40	125	7,25	2,4
3a	12,19	10	30	135	6,17	1,6
4a	10,72	10	20	160	4,75	4,5
5a	9,28	10	25	115	8,17	0,9
6a	14,36	10	30	135	5,75	2,1
7	12,92	10	25	155	5,00	6,9
8a	17,34	10	20	175	4,17	7,0
9a	25,40	10	15-25	210	4,25	6,8
10a	19,77	10	20-30	150-70	5,33	7,4
11a	16,29	10	20-30	150-70	5,5	7,9

Das eingesetzte Arsen ist für die Versuche 1a - 4a von sehr unterschiedlicher Partikelgröße, wie es in der Firmenpackung vorliegt, und zwar von Staubfeine bis zu 30 mm langen Stücken. Bei 5a ist nur staubfein zerkriebenes Material verwendet worden, während für alle weiteren Aufschlüsse die groben Stücke zerkleinert, und dann die Siebfraktion von 3 - 5 mm eingewogen wird.

Die Temperaturengaben können nur annähernd den tatsächlichen Mittelwert wiedergeben, da sich die Temperatur viel schwerer regulieren läßt als beim Phosphor, und häufiger extreme Schwankungen auftreten, die auch mit von der eingewogenen Korngröße abhängen. Bei 4a, 8a und 9a verdampft Arsen unter Aufglühen, das sich dann als "schwarzes" Arsen im Verbindungsrohr zwischen Reaktionsgefäß und Vorlage niederschlägt und später wieder vom Chlor aufgelöst wird. Nach den Ergebnissen

der Phosphorchlorierung kann man sicher sein, daß dabei eine Reihe von Spurengehalten mitsublimieren.

Die großen Schwankungen bei den gefundenen Eisengehalten sind auf die Störung des Bestimmungsverfahrens durch Arsen^V und Antimon^V zurückzuführen. Wie mit Modellösungen bestätigt werden konnte, reicht bei größeren Mengen von Arsen^V oder Antimon^V die bisher zugegebene Menge Ascorbinsäure nicht aus für die Reduktion von Eisen^{III} zu Eisen^{II}.

Arsen^V und Antimon^V konnten im Rückstand qualitativ nachgewiesen werden. Die Menge des gesamten Rückstandes hängt weitgehend von der Aufschlußtemperatur und der Korngröße der Einwaage ab. Bei Versuch 1a wurden 324 mg ausgewogen, während bei 9a nur 45 mg zurückgeblieben sind.

In diesem Zusammenhang sind auch Störungen der Spurenanalyse durch die vorliegenden Löslichkeitsverhältnisse zu erwarten. Zunächst ist es schwierig, Arsen^V- und Antimon^V-Verbindungen in Mengen wie bei 1a überhaupt in Lösung zu bringen. Dann fallen beim Verdünnen besonders Antimon als Oxidhydrat (Antimonsäure) wieder aus, wobei in dem fein verteilten Niederschlag leicht Metallionen absorbiert werden können.

Bei der Filtration des mit Salzsäure behandelten Rückstandes bleiben auf der Quarzfilterplatte unterschiedliche Mengen schwarzer Flitter zurück, die in der Hauptsache aus Arsen bestehen, das nicht mit Chlor reagiert hat. Durch Behandlung mit warmer konzentrierter Salpetersäure, die das Arsen löst, kann dieses von mitvorhandenen Mikrogramm-Mengen Kohlenstoff getrennt werden.

Für eine exakte Bestimmung der Eisenspuren muß nach dem Vorhergesagten die Menge des Reduktionsmittels für Eisen^{III} dem vorhandenen Gehalt an Arsen^V und Antimon^V angepaßt werden. Bei den weiteren Eisenbestimmungen wird deshalb eine 2 %ige Ascorbinsäure-Lösung verwendet und die Aufschlußtemperatur möglichst im Bereich von 150 - 170° C gehalten, wo die Menge des Rückstandes relativ klein ist. Während der folgenden Versuche (12a - 20a) liegen etwa die gleichen Bedingungen vor wie bei 9a und 10a.

Von den 9 Einzelbestimmungen erhält man als Mittelwert 7,2 ppm Eisen mit einer Standardabweichung von 15,9 %.

In den Aufschlüssen 21a und 22a ist u.a. auch der Eisengehalt von dem reinsten Arsen mit 0,34 ppm auf die gleiche Weise bestimmt worden. (Angabe des Herstellers: ≤ 1 ppm)

Nach dem Aufschluß des reinsten Arsens ist die Menge des Rückstandes erwartungsgemäß erheblich kleiner und liegt bei einer Einwaage von 19,37 g unter 1 mg. Das vorhandene Arsen reagiert auch restlos mit Chlor, so daß hier viel günstigere Verhältnisse für die Spurenanalyse vorliegen.

5.3.1.2. Eisenbestimmung mit Eichzusätzen.

In den Aufschlüssen 23a - 31a befindet sich jeweils ein Zusatz von 200 µg Eisen, der wie schon bei der Phosphorchlorierung in gelbster Form vor dem Aufschluß in das Reaktionsgefäß gegeben wird. Bei der Bestimmung wird der Eisen-Bathophenanthrolinkomplex in 25 ml Chloroform gemessen. Die in der folgenden Tabelle angeführten Extinktionswerte sind jeweils der Mittelwert aus zwei Bestimmungen in aliquoten Teilen. Die in der letzten Spalte stehenden Relativgehalte beziehen sich auf die Differenz zwischen gefundenener und zugesetzter Menge. (Tabelle 26)

Die Standardabweichung der Relativgehalte beträgt hier 12,6 % bei einem Mittelwert von 6,9 ppm.

Mit den gleichen Zusätzen sind noch zwei Aufschlüsse mit Arsen puriss. gemacht worden. Bei Einwaagen von 12,80 g (32a) und 14,29 g (33a) werden 208 bzw. 219 µg gefunden.

Wie sich schon bei den ersten Arsenaufschlüssen zeigte, kann hier nicht wie beim Phosphor die Temperatur allmählich in den Bereich gesteigert werden, wo meßbare Anteile der untersuchten Metalle mitübergehen. Bei Temperaturen $> 180^{\circ}\text{C}$ beginnt an einzelnen Stellen, die

die Reaktionswärme schlechter an die Umgebung abführen, das Arsen zu glühen und in die Vorlage zu sublimieren. Damit ist die Untersuchung auf das Temperaturgebiet $< 180^{\circ} \text{C}$ beschränkt, der Grenze, unterhalb der beim Phosphor die untersuchten Elemente im Reaktionsgefäß zurückbleiben.

Tabelle 26.

Versuch Nr.	Einwaage [g]	Extinktion 530 nm $E - E_{b1}$	Eisen	
			gefunden [μg]	relativ [ppm]
23a	32,47	0,649	417	6,7
24a	23,15	0,584	375	7,6
25a	19,72	0,509	327	6,4
26a	24,06	0,541	348	6,2
27a	21,92	0,548	352	6,9
28a	20,21	0,565	362	8,1
29a	38,14	0,606	518	8,3
30a	22,08	0,528	339	6,3
31a	27,66	0,564	362	5,9

5.3.2.1. Die Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer mit photometrischen Methoden ohne Eichzusätze.

In den Aufschlüssen 12a - 21a, in denen, wie bereits beschrieben, (Abschnitt 5.3.1.1.) Eisen bestimmt worden ist, wird gleichzeitig in aliquoten Teilen die Möglichkeit der Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer untersucht. Dazu ist vorgesehen, in 10-ml-Anteilen der auf 100 ml aufgefüllten salzsauren Aufschlußlösung Zink und Blei mit Dithizon und Kupfer mit Oxalsäure-bis-(cyclohexyliden)-hydrazid (Vgl. Seite 74) zu bestimmen.

Es stellt sich jedoch heraus, daß dabei die Kupferbestimmung gestört wird. Die erhaltenen Extinktionen liegen in der Größe der Blindwerte. Mitunter fallen auch nach Zusatz der Citratlösung unterschiedliche Mengen von Antimonsäure aus. Die Störung wird aber offenbar nicht durch Arsen^V

oder Antimon^V verursacht, da in entsprechenden Testlösungen die gemessenen Extinktionen für Kupfer gut mit den Eichwerten übereinstimmen. Außerdem tritt die Störung nur beim Arsen "rein" auf und nicht bei dem 99,999 %igen, wie in der Aufschlußlösung von Versuch 21a festgestellt werden konnte.

Um die Störung zu umgehen, kann man so verfahren, wie bereits auf Seite 71, 1.) beim Arsentrichlorid beschrieben worden ist. Dazu wird in 10 ml der Aufschlußlösung mit verdünntem Ammoniak der p_H -Wert auf 8,5 eingestellt. Es sollte deshalb die Konzentration an Antimon^V möglichst niedrig sein, damit hier nicht Antimonsäure ausfällt. Zink, Blei und Kupfer werden nun mit 40 ml Dithizon-Tetra-^lösung 3 min lang extrahiert, Zink und Blei mit 20 ml 0,001 n Salzsäure 3 min lang zurückgeschüttelt, und das Kupferdithizonat wird nach Eindampfen der Tetra-^lösung mit wenig Salzsäure und Brom zerstört. Nach der Vorschrift auf Seite 71f können jetzt Zink in 5 ml und Blei in 10 ml des salzsauren Extraktes erfaßt werden. Zur Kupferbestimmung wird der Rückstand, nachdem alles Tetra verkocht ist, in einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure aufgenommen, auf 50 ml aufgefüllt und in 20 ml davon Kupfer gemäß der Vorschrift auf Seite 73 gemessen.

Im Aufschlußrückstand von 12a bis 16a und 18a bis 20a (Arsen rein) sowie 21a und 22a (Arsen puriss.) sind die Gehalte an Zink, Blei und Kupfer auf diese Weise bestimmt worden. Wegen der kleineren Gehalte sind bei 21a (Arsen puriss.) zur Bestimmung von Zink und Blei zwei 10-ml-Proben der Aufschlußlösung aufgearbeitet worden, um darin jedes der beiden Metalle für sich nach Abtrennung des Kupfers im Gesamtvolumen der salzsauren Extrakte erfassen zu können. Ebenso ist Kupfer nach Zerstörung des Dithizons als Gesamtmenge bestimmt worden.

In Versuch 22a sind alle drei Metalle einzeln, ohne Abtrennung des Kupfers analysiert worden. (Tabelle 27)

Die Linie der relativen Standardabweichungen beim Arsen "rein" läßt auf inhomogenes Probenmaterial schließen, kann aber auch auf die von den Aufschlußbedingungen

abhängige, wechselnde Menge an Begleitstoffen im Aufschlußrückstand zurückzuführen sein. Im Vergleich dazu herrscht bei den Proben von Arsen puriss. gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Tabelle 27.

		Zink	Blei	Kupfer
Mittelwert von 12a - 16a und 16a - 20a, As rein,	[ppm]	24	34	61
rel. Standardabw. der 8 Bestimmungen	[%]	38,4	23,4	24,9
Einzelbest. von 21a	[ppm]	0,32	1,3	0,41
Einzelbest. von 22a	[ppm]	0,27	1,6	0,37

5.3.2.2. Die Bestimmung von Zink, Blei und Kupfer mit Eichzusätzen.

Um bei den relativ hohen Gehalten der untersuchten Elemente für die angewendeten photometrischen Verfahren bei Versuchen mit Eichzusätzen nicht weiter verdünnen zu müssen, werden die Arseneinwaagen der folgenden drei Aufschlüsse entsprechend klein gehalten. Die Aufschlußbedingungen bleiben die gleichen wie vorher und bei den Bestimmungsmethoden wird wie auf Seite 82 mit Arsen "rein" verfahren.

Die folgenden Zusätze befinden sich im Aufschlußgefäß:

Zink: 100 µg, Blei: 200 µg, Kupfer: 500 µg.

Die in der Tabelle angeführten Relativgehalte beziehen sich wieder auf die Differenz zwischen gefundener Menge und dem Eichzusatz. Wie bei den Aufschlüssen mit größerer Einwaage und ohne Zusatz, stellt man auch hier keine gute Übereinstimmung der einzelnen Messungen fest, deren Ursache hier nicht weiter untersucht werden kann.

Tabelle 28.

		Versuch Nr.		
		34a	35a	36a
Einwaage:	[g]	4,81	5,44	4,69
Zink	gefunden [µg]	164	241	138
	relativ [ppm]	13	26	8,1
Blei	gefunden [µg]	408	377	431
	relativ [ppm]	43	33	49
Kupfer	gefunden [µg]	890	792	776
	relativ [ppm]	81	54	59

5.3.3. Amalgam-voltammetrische Bestimmung von Cadmium, Blei und Kupfer im Rückstand der Arsenchlorierung.

In Ergänzung der Ergebnisse, die mit photometrischen Verfahren erzielt worden sind, konnten auch noch einige Bestimmungen mit dem hängenden Quecksilbertropfen ausgeführt werden.

Von Versuch 21a und 22a werden 10 ml Aufschlußlösung von Arsen soweit verdünnt (1 : 10), daß mit der Galvanometereinstellung des Metrohm-Polarographen für den größeren Bereich der Eichreihen gemessen werden kann, die für die Analysen des Rückstandes der Phosphorchlorierung aufgestellt worden sind. Die Salzsäurekonzentration wird dabei entsprechend auf 0,3 n eingestellt. Die Wasserstoffüberspannung ist in der Lösung gegenüber der beim Phosphor herabgesetzt, so daß Zink in der vorliegenden Verdünnung nicht erfaßt werden kann. Die Anreicherungs-elektrolyse findet unter den in Abschnitt 4.3.1. beschriebenen Bedingungen bei -0,8 V statt, so daß Cadmium mit erfaßt wird.

Aus den erhaltenen Maxima der Wiederauflösungsströme ergeben sich folgende Relativgehalte im Arsen puriss.:

Tabelle 29.

Versuch Nr.	Cadmium [ppm]	Blei [ppm]	Kupfer [ppm]
21a	0,043	1,0	0,46
22a	0,047	2,0	0,33

Die Ergebnisse für Blei und Kupfer liegen damit in guter Übereinstimmung mit denen, die auf photometrischem Wege (Seite 83) gemessen worden sind.

Im Aufschluß Nr. 37 wird der noch vorhandene Rest von Arsen puriss. mit folgenden Zusätzen chloriert:

Zink: 200 µg, Blei: 400 µg, Kupfer: 1000 µg.

In entsprechender Verdünnung ergeben die Messungen in der Lösung des Aufschlußrückstandes:

Zink: 267 µg, Cadmium: 0,51 µg, Blei: 433 µg, Kupfer: 1020 µg,

Offenbar ist die Wasserstoffüberspannung in der - gegenüber den Analysenlösungen von 21a und 22a 10-fachen Verdünnung - wieder höher, so daß Zink zusammen mit Blei bestimmt werden kann.

Cadmium ist in der Verdünnung wie vorher 21a und 22a erfaßt worden und entspricht einem Relativgehalt von 0,040 ppm.

Für die Bestimmung von Kupfer ist die Lösung, in der Zink und Blei gemessen worden sind, noch einmal um den Faktor 4 verdünnt worden.

Versuche, auch in der Aufschlußlösung von Arsen "rein" amalgamvoltammetrische Bestimmungen auszuführen, gelingen nicht. Es ist anzunehmen, daß hier auch bei größerer Verdünnung der Aufschlußlösung die Konzentration störender Begleitstoffe immer noch zu hoch ist.

5.4. Spurenanalyse im Arsentrichlorid der Vorlage.

Aus dem beim Aufschluß von Arsen "rein" überdestillierenden

Arsentrichlorid kondensiert beim Abkühlen im Übergangsröhr als ringförmiger Belag, ein Teil des im Arsen enthaltenen Antimons als Trichlorid, dessen Antimongehalt (3 - 5 mg) jodometrisch bestimmt werden kann.

In der Vorlage, die nicht unter -10°C gekühlt werden sollte, ist das Arsentrichlorid durch das darin gelöste Chlor stark gelb gefärbt. Das Schütteln mit Salzsäure muß deshalb mit einiger Vorsicht geschehen, weil das gelöste Chlor dabei zum größten Teil entweicht.

Durch das Vorhandensein von gelöstem Chlor ändern sich auch die günstigen Voraussetzungen für die Abtrennung von Spuren aus dem Arsentrichlorid, weil in Gegenwart der wässrigen Phase Arsen^{III} durch freies Chlor zu Arsen^V oxydiert wird. Die entstehende, relativ große Menge an Arsen^V geht in die Salzsäure Phase, kann aber daraus nicht wie Arsen^{III} durch Chloroformextraktion entfernt werden. Nach Eindampfen der Salzsäure bleibt daher mit den zu untersuchenden Spurengehalten stets eine größere Menge an Arsenpentoxid bzw. Arsensäure zurück.

Die grundsätzlich mögliche Abtrennung von Arsen^V von der Salzsäure nach Reduktion zu Arsen^{III} oder durch Extraktion als Arsenmolybdänsäure (75) würde das Verfahren zu umständlich werden lassen, so daß auf die Analyse von Spuren im Vorlageinhalt verzichtet wird. Das Interesse dafür ist auch in Anbetracht der Begrenzung der Aufschlußtemperatur geringer als beim Phosphor.

6. Diskussion der Ergebnisse

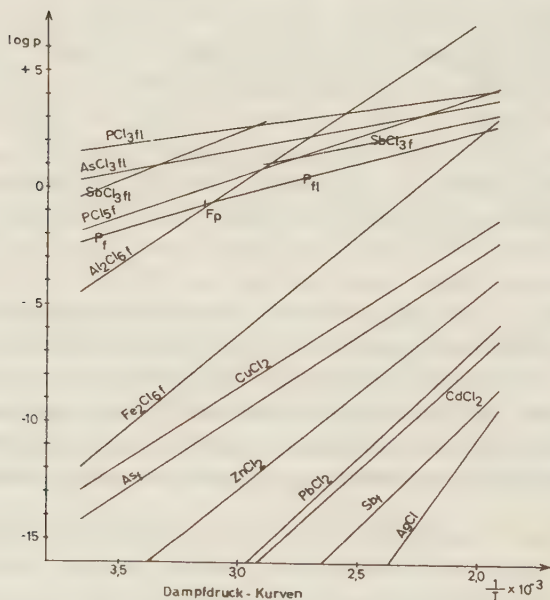
Wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beweisen, ist der von Berzelius eingeführte chlorierende Aufschluß auch heute noch als Hilfsmittel zur Anreicherung und Abtrennung von kleinsten Gehalten in der modernen Spurenanalyse beim Phosphor und Arsen geeignet. Für den Anreicherungsprozess ist der Trennfaktor β , der bei Verteilungsreaktionen als Quotient der Verteilungskoeffizienten D der zu trennenden Stoffe definiert ist, für diesen Fall zahlenmäßig nicht bestimmbar, da von den für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten notwendigen Konzentrationen vom Phosphor bzw. den abgetrennten Spuren im Chloriergefäß und in der Vorlage jeweils nur eine bekannt ist.

Erwartungsgemäß hängt der analytische Erfolg, d.h. die quantitative Trennung der zu bestimmenden Spuren vom Hauptbestandteil, weitgehend von der Temperatur während des Aufschlusses ab. K. H. Neeb,⁽⁷⁶⁾ der den Chloraufschluß in abgeänderter Form auf reinsten Phosphor, Arsen und Antimon anwendete, untersucht die Verteilung von Lithium, Natrium, Kalium und Calcium nach dem Aufschluß mit Hilfe der Aktivierungsanalyse sowie den Rückstand flammenphotometrisch. Dabei zeigte sich, daß bei der unkontrolliert ablaufenden Chlorierung bis zu 8 % der schwerflüchtigen Alkali- und Erdalkalichloride im Rückstand fehlen. Diese Arbeit ist, da die zu bestimmenden Elemente als typische Salze vorliegen, mehr als Arbeitsvorschrift für ein bestimmtes analytisches Problem zu werten, wobei grundsätzliche Fragen des chlorierenden Aufschlusses nicht behandelt werden.

Da in der vorliegenden Arbeit das analytische Verhalten von Metallen untersucht worden ist, deren Chloride erheblich leichter als Alkalichloride destillieren bzw. sublimieren, ist dem Temperaturverlauf der Chlorierung besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden. Am Beispiel des Phosphors kann gezeigt werden, daß unter den vorliegenden Bedingungen ein Defizit der untersuchten Metalle im Rückstand von etwa 170 - 180° C an aufwärts festzustellen ist. Die deutlich erkennbare Abstufung in der Flüchtigkeit von Eisen (ab 180° C) über Kupfer, Zink, Cadmium zum Blei (ab 215° C)

folgt damit im wesentlichen den Dampfdruckunterschieden der betreffenden Chloride mit Ausnahme von Blei, wo der Dampfdruck größer ist als der vom Cadmiumchlorid. (Abbildung 28) Es ist anzunehmen, daß auch noch andere Parameter wie Wertigkeitsstufe, Gittertyp, Ionenradius von Einfluß sind, die sich auch auf sogenannte Trägereffekte auswirken können.

Abb. 28



Die folgende Tabelle vermittelt einen Überblick auf das interessierende Temperaturgebiet, der an Hand der Analysen der Eichzusätze gewonnen worden ist. (- bedeutet jeweils eine signifikante Differenz zwischen zugesetzter und gefundener Menge, während bei + kein Unterschied besteht)

Tabelle 30.

Aufschlußtemp. °C	Eisen	Kupfer	Zink	Cadmium	Blei
170	+	+	+	+	+
183	+	-	+	+	+
190	+	+	+	+	+
192	-	+	-	+	+
200	-	-	-	+	+
203	-	+	+	+	+
205	-	-	-	-	+
206	-	+	-	+	+
210	-	-	-	-	+
213	-	-	-	-	+
217	-	-	-	-	-
221	-	-	-	-	-

Damit lassen sich die untersuchten Spuren der Metalle beim Phosphor in das bei der Erörterung der Problemstellung gegebene Schema einordnen. Für das Arsen dürften ähnliche Verhältnisse vorherrschen, obschon das nicht im einzelnen bewiesen werden konnte. Russische Forscher⁽⁷⁷⁾ berichten über den Aufschluß von Germanium mit einem Gasgemisch, das durch Erhitzen einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure und Flußsäure im Verhältnis 1 : 1 erzeugt worden ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 160° C destilliert Germaniumtetrafluorid ab, wobei u.a. Spuren von Eisen, Zink und Kupfer quantitativ zurückbleiben, was als Bestätigung der Ergebnisse dieser Untersuchung gewertet werden kann.

Eine Problematik liegt allerdings in der angewendeten Technik der Eichzusätze. Da es nicht gelungen ist, definierte Zusätze im Phosphor zu lösen oder auch nur homogen zu verteilen, erhebt sich die Frage, ob und wie weit es erlaubt ist, von den mit der Methode erzielten Ergebnissen auf die effektiv vorliegenden Verhältnisse zu schließen. Immerhin darf man annehmen, daß sich im Verlauf eines Aufschlusses im Phosphor ein Lösungsgleichgewicht der beteiligten Ionen einstellt, bei dem die chemischen Bindungsverhältnisse den tatsächlich vorhandenen gleichkommen. Nur so läßt sich erklären, daß z.B. Eisen, das sich als Oxidhydrat und Chlorid auf dem Boden des Aufschlußgefäßes befindet, bei entsprechend erhöhter Temperatur durch die flüssige Phosphorschicht diffundiert und in die Vorlage destilliert. Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme kann natürlich nur mit noch empfindlicheren Analysenmethoden wie Neutronenaktivierung, Isotopenverdünnungsverfahren der Massenspektroskopie oder Autoradiographie erhalten werden.

Ein Bild von der Leistungsfähigkeit und den Grenzen des Anreicherungsverfahrens erhält man an Hand der folgenden Gesamtübersicht, in der die gefundenen Relativgehalte der untersuchten Metalle a) für Phosphor und b) für Arsen soweit möglich mit ihrer relativen Standardabweichung s_{rel} und unter Berücksichtigung der Nachweis- und Garantiegrenzen für Reinheit aufgeführt sind. Dabei sind die im Abschnitt 4.3.1. erwähnten Einschränkungen zu beachten. Die angewendeten Analysenverfahren und deren Bewertungsziffern sind zum Vergleich mit angegeben.

Tabelle 31.

E i s e n

Photometrisches Verfahren mit Bathophenanthrolin.

Bereich: 0,012-2,5 $\mu\text{g/ml}$, $\epsilon = 21700$, s_{rel} bei 0,4 $\mu\text{g/ml}$: 1,1 %.

Nachweisgrenze: 0,12 μg

Garantiegrenze für Reinheit: 0,24 μg .

Ergebnisse:

a) 10 Best. von P III u. P V:	0,08 ₀ ppm,	$s_{rel} = 9,1 \%$
2 Best. von P I (Endstück):	0,17 ppm	-----
2 Best. von P VII " :	0,04 ₁ ppm	-----
3 Best. von P 46 :	0,25 ppm	-----
3 Best. von P 60 :	0,25 ppm	-----
b) 9 Best. von As rein :	7,2 ppm	$s_{rel} = 15,9 \%$
2 Best. von As puriss. :	0,34 ppm	-----

Z i n k

Amalgamvoltammetrisches Verfahren.

Bereiche: 0,5-20 ng/ml und 20-80 ng/ml,

 s_{rel} bei 6 ng/ml : 11,7 % und bei 50 ng : 2,9 %

Nachweisgrenze: 12,5 ng.

Ergebnisse:

a) 6 Best. von P IV u. P V :	0,005 ppm	$s_{rel} = 79 \%$
2 Best. von P IV u. P V :	< 0,001 ₂ ppm	-----
1 Best. von P I :	0,011 ppm	-----
1 Best. von P VII :	0,002 ₁ ppm	-----
1 Best. von P VII :	< 0,002 ₁ ppm	-----
1 Best. von P 46 gelb :	0,052 ppm	-----

Photometrisches Verfahren mit Dithizon.

Bereich: 0,027 - 0,6 µg/ml, $\varepsilon = 92000$, s_{rel} bei 0,1 µg/ml : 4,0 %

Nachweisgrenze: 0,54 µg,

Garantiegrenze für Reinheit: 1,16 µg.

Ergebnisse:

b) 8 Best. von As rein :	24 ppm	$s_{rel} = 38,4 \%$
2 Best. von As puriss. :	0,30 ppm	-----

C a d m i u m

Amalgamvoltammetrisches Verfahren.

Bereiche: 0,2 - 3 ng/ml und 4 - 16 ng/ml,

s_{rel} bei 1 ng/ml : 7,4 % und bei 10 ng/ml : 3,8 %,

Nachweisgrenze: 5,0 ng.

Ergebnisse:

a) 7 Best. von P IV und V	: < 0,0005 ppm	-----
2 Best. von P IV und V	: 0,0005 ppm	-----
2 Best. von P VII	: < 0,0008 ppm	-----
2 Best. von P I	: 0,001 ₉ ppm	-----
2 Best. von P 44	: 0,0007 ppm	-----
1 Best. von P 46 gelb	: < 0,0006 ppm	-----
1 Best. von P 46 gelb	: 0,001 ₁ ppm	-----
1 Best. von P 44 weiß	: 0,0007 ppm	-----
b) 3 Best. von As puriss.	: 0,043 ppm	-----

B l e i

Amalgamvoltammetrisches Verfahren.

Bereiche: 0,5 - 6,0 ng/ml und 10 - 40 ng/ml,

s_{rel} bei 2 ng/ml : 11,3 % und bei 25 ng/ml:4,8 %,

Nachweisgrenze: 5,0 ng.

Ergebnisse:

a) 7 Best. von P IV und V	: 0,002 ₀ ppm	$s_{rel} = 41$ %
2 Best. von P IV und V	: < 0,0005 ppm	-----
2 Best. von P I	: 0,013 ppm	-----
2 Best. von P VII	: < 0,0008 ppm	-----
2 Best. von P 46 gelb	: 0,006 ₁ ppm	-----
2 Best. von P 44	: 0,008 ₀ ppm	-----

1 Best. von P 44 weiß	:	0,004 ₇ ppm	-----
b) 2 Best. von As puriss.	:	1,5 ppm	-----

Photometrisches Verfahren mit Dithizon.

Bereich: 0,038 - 2,5 µg/ml, ϵ = 59600,

s_{rel} bei 1 µg/ml : 1,9 %

Nachweisgrenze: 0,76 µg,

Garantiegrenze für Reinheit: 1,6 µg.

Ergebnisse:

b) 8 Best. von As rein	:	34 ppm	$s_{rel} = 23 \%$
2 Best. von As puriss.	:	1,5 ppm	-----

K u p f e r

Amalgamvoltammetrisches Verfahren.

Bereiche: 1,2 - 12 ng/ml und 10 - 40 ng/ml,

s_{rel} bei 8 ng/ml : 3,1 % und bei 20 ng/ml: 4,8 %

Nachweisgrenze: 30 ng,

Garantiegrenze für Reinheit: 53 ng.

Ergebnisse:

a) 5 Best. von P IV und V	:	0,006 ₉ ppm	$s_{rel} = 70,0 \%$
5 Best. von P IV und V	:	< 0,003 ₁ ppm	-----
2 Best. von P I	:	0,017 ppm	-----
2 Best. von P VII	:	< 0,004 ₅ ppm	-----
2 Best. von P 46 gelb	:	0,006 ₇ ppm	-----
1 Best. von P 44	:	0,008 ₅ ppm	-----
1 Best. von P 44 weiß	:	0,005 ₉ ppm	-----
b) 2 Best. von As puriss.	:	0,40 ppm	-----

Photometrisches Verfahren mit Oxalsäure-bis-(cyclohexy-
liden)-hydrazid

Bereich: 0,013 - 4,0 $\mu\text{g/ml}$, $\epsilon = 14560$,

s_{rel} bei 1 $\mu\text{g/ml}$: 0,76 %,

Nachweisgrenze: 0,65 μg ,

Garantiegrenze für Reinheit: 2,25 μg .

Ergebnisse:

b) 8 Best. von As rein	:	61	ppm	$s_{\text{rel}} = 24,9 \%$
2 Best. von As puriss.	:	0,39	ppm	-----

S i l b e r

Voltammetrisches Verfahren mit der Kohleelektrode.

Bereich: 0,5 - 1,75 $\cdot 10^{-8}$ m,

s_{rel} bei 1,6 ng/ml : 2,0 %,

Nachweisgrenze: nicht bestimmbar.

Ergebnisse:

a) 4 Best. von P 53	:	0,008 ₁	ppm	$s_{\text{rel}} = 22 \%$
2 Best. von P 52	:	0,010	ppm	-----

Voltammetrisches Verfahren mit der Kohlepastelektrode.

Bereiche: 1 - 10 $\cdot 10^{-8}$ m und 1 - 8 $\cdot 10^{-7}$ m,

s_{rel} bei 4 $\cdot 10^{-8}$ m : 8 % und 4 $\cdot 10^{-7}$ m : 8 %

Nachweisgrenze: nicht bestimmbar.

Ergebnisse:

a) 6 Best. von P VII	:	0,005 ₃	ppm	$s_{\text{rel}} = 23,5 \%$
5 Best. von P I	:	0,077	ppm	$s_{\text{rel}} = 23,4 \%$
1 Best. von P VI	:	0,082	ppm	-----

Wie man sieht, liegen die Konzentrationen der untersuchten Metalle beim Phosphor größtenteils im ppb-Bereich und noch

darunter. Damit reichen in einigen Fällen die zur Bestimmung gelangenden Absolutmengen der angereicherten Spuren für einen Nachweis mit den angewendeten Analysemethoden nicht mehr aus. Die Grenzen des Anreicherungsverfahrens dürften aber weniger in Richtung zu kleineren Gehalten zu suchen sein, da mit größeren Einwaagen oder Analysemethoden, die es gestatten, noch tiefere Nachweisgrenzen zu erreichen, sicher auch noch kleinere Relativgehalte erfaßt werden könnten. Vielmehr zeigt sich beim Arsen "rein" und beim technischen Phosphor, daß Schwierigkeiten bei größeren Konzentrationen auftreten, wo neben den zu bestimmenden Elementen noch größere Mengen an Stoffen vorhanden sind, die das eigentliche Bestimmungsverfahren stören. Demnach wendet man den chlorierenden Aufschluß vorteilhaft zur Spurenanreicherung in hochreinen Stoffen an. Hinsichtlich der Einwaage ist dabei die theoretisch mögliche, unbegrenzte Anreicherung durch praktische Erwägungen, wie Zeitaufwand, vorhandene Substanzmenge usw. beschränkt.

Am Beispiel des Eisens, dessen Relativgehalt mit 0,17 - 0,04 ppm vorliegt, läßt sich die Verteilung auf die einzelnen Abschnitte des durch Zonenschmelzen gereinigten Phosphorbarrens gut verfolgen, wobei sichtbare Einschlüsse nicht berücksichtigt werden. Das gleiche Verteilungsprofil - Abschnitt I enthält die meisten Verunreinigungen, während II - VI annähernd konstanten Eisengehalt aufweist und VII das reinste Stück ist - hat Schildknecht (78) für einige Verunreinigungen in zonengeschmolzenen Stoffen beschrieben. Auch die bemerkenswerte Verteilung des Silbers, wo die Konzentration - soweit festgestellt werden konnte - von Abschnitt I bis VI keine signifikanten Unterschiede aufweist und nur in VII um rund eine Zehnerpotenz kleiner ist, wird mit dem Vorgang des "Zonenlegierens" erklärt. Das Wandern des versilberten Induktionskerns beim Zonenschmelzen des Phosphors gleicht nämlich im Bezug auf das Silber der Technik des "Zonenlegierens", die bei der Dotierung von Halbleitern angewendet wird.

Auch die gefundenen Relativgehalte der Metalle, die durch

Extraktion von Arsentrichlorid mit Salzsäure angereichert worden sind, werden noch einmal zusammengefaßt:

Tabelle 32.

Aluminium :	0,12 ppm,	s_{rel} von 10 Proben 9,5 %	
Eisen :	0,24 ppm,	s_{rel} von 10 Proben 4,5 %	
Zink :	< 0,019 ppm,	Garantiegr. f. Reinh.:	0,041 ppm
Blei :	< 0,027 ppm,	Garantiegr. f. Reinh.:	0,056 ppm
Kupfer :	< 0,009 ppm,	Garantiegr. f. Reinh.:	0,032 ppm

Bei der Anwendung dieser Anreicherungs-methode in Hinsicht auf die Spurenbestimmung im Arsen, könnte die Trennung von Rückstand und Vorlage bei der Chlorierung wegfallen, wenn mit einem geeigneten Reduktionsmittel das vorhandene, überschüssige Chlor im Arsentrichlorid vor der Extraktion mit Salzsäure entfernt werden kann. Damit würde die Spurenanalyse beim Arsen weitgehend vereinfacht, da die Chlorierung und Extraktion im selben Gefäß stattfinden könnte.

In Bezug auf die Reinheit der als Lösungsmittel und Elektrolyt für die untersuchten Spuren hauptsächlich verwendete, bidestillierte Salzsäure können die Angaben von Freeman und Kuehner (79) bestätigt werden, die nur für Kupfer und Blei einen Blindwert fanden, der für Kupfer in der Größenordnung des hier gemessenen liegt. Aber auch Eisen ist noch in der Salzsäure nachzuweisen. Der Eisengehalt beruht wahrscheinlich auf Einstreuung aus der eisenhaltigen Luft des Dortmunder Raums. (Tabelle 33)

In dem als Aufschlußmittel verwendeten Chlor ist der Eisengehalt mit 0,047 ppm ermittelt worden.

Die Garantiegrenze für Reinheit für die bidestillierte Salzsäure in Beziehung auf Kupfer ist 47 ppb.

Tabelle 33.

Eisengehalt	:	0,4 - 0,5	ppb (frisch bidest. Säure)
Eisengehalt	:	0,8	ppb (6 Tage alte Säure)
Zinkgehalt	:	< 11	ppb (frisch bidest. Säure)
Cadmiumgehalt	:	< 4,4	ppb (frisch bidest. Säure)
Bleigehalt	:	< 4,4	ppb (frisch bidest. Säure)
Kupfergehalt	:	27	ppb (frisch bidest. Säure)

Die statistische Fehlertheorie, die mit ihren Bewertungsziffern ein unentbehrliches Hilfsmittel gerade für die Spurenanalyse geworden ist, hat allgemeine Anwendung in der vorliegenden Arbeit gefunden. Vielfach läßt sich nur auf diesem Wege entscheiden, ob Analysenergebnisse als reell zu betrachten sind oder nicht. Als einleuchtendes Beispiel können die Aufschlußversuche mit steigenden Reaktionstemperaturen dienen, wo zwischen zufälliger Schwankung der Meßwerte und signifikantem Unterschied in Bezug auf die eingesetzten Fichzusätze eindeutig unterschieden werden mußte, was durch Vergleich der Standardabweichungen der Bestimmungsverfahren bei einem definierten Fehlerrisiko möglich ist.

Es zeigt sich aber auch im Fall der Nachweisgrenze bei den voltammetrischen Verfahren, wo für Zink, Cadmium, Blei und Silber bei Ausnutzung der vollen Empfindlichkeit des Meßgerätes kein Blindwert der verwendeten Elektrolyte abzulesen war, daß die eingeführten Begriffe Ergänzungen für spezielle Probleme in der Praxis benötigen.

Die Frage, wann die Methode des chlorierenden Aufschlusses für die Anreicherung der Spurenanalyse zu empfehlen ist, kann hier nicht mit einer genauen Analysenvorschrift beantwortet werden, weil dazu die Berücksichtigung aller den konkreten Fall entscheidenden Faktoren notwendig ist.

7. Zusammenfassung

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der reinsten gelber Phosphor und metallisches Arsen im Hinblick auf die Anreicherung und Abtrennung von Spurengehalten chloriert und die analytische Anwendungsmöglichkeit der Methode untersucht werden kann.
2. Zur Anwendung auf das vorliegende Problem sind entsprechende photometrische und voltammetrische Verfahren unter Berücksichtigung der statistischen Fehlertheorie ausgearbeitet worden, mit denen sich die Spurengehalte an Eisen, Aluminium, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer und Silber im ppm- bzw. ppb-Bereich bestimmen lassen.
3. An Hand von systematischen Aufschlußversuchen bei Phosphor mit bekannten Zusätzen der untersuchten Metalle wird die Grenze des Anwendungsbereichs des Aufschlußverfahrens in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt.
4. Eine entsprechende Versuchsreihe für Arsen konnte infolge technischer Schwierigkeiten bei der Chlorierung und zu hohem Gehalt an störenden Verunreinigungen nicht ausgeführt werden. Einige Aufschlüsse mit Eichzusätzen beweisen jedoch, daß grundsätzlich auch für Arsen die analytische Anwendung des chlorierenden Aufschlusses möglich ist.
5. Ein Verfahren zur Bestimmung von Eisenspuren im Phosphorpentachlorid bzw. in der Phosphorsäure der Vorlage nach Anreicherung durch Extraktion mit Isobutylmethylketon wird beschrieben.
6. Für Arsentrichlorid werden Methoden zur Bestimmung von Aluminium, Eisen, Zink, Blei- und Kupferspuren nach Extraktion mit 7,6 n Salzsäure ausgearbeitet. Dabei sind auch die Löslichkeitsverhältnisse im System Arsentrichlorid/Salzsäure und Salzsäure/Arsentrichlorid/Chloroform untersucht worden.

7. Versuche zur Bestimmung von Aluminium in der Vorlage nach Abtrennung der Phosphorsäure durch Ionenaustausch mißlingen, weil im Verlauf der Trennungsope-
ration zu große Schwankungen der Blindwerte entstehen.
8. Im Bezug auf die verwendete bidestillierte Salzsäure werden Angaben über den Eisen-, Zink-, Cadmium-, Blei- und Kupfergehalt gemacht. Außerdem gelingt es, die im Chlor enthaltenen Eisenspuren zu bestimmen.
9. Bei der verwendeten Aufschlußmethode mit zum Teil neuen Analysenverfahren konnten die Reinigungsstufen von zonengeschmolzenem Phosphor mit guter Genauigkeit verfolgt werden. Die Nachweisgrenzen liegen mit photometrischen und inverspolarographischen Methoden im ppb-Bereich.

8. Literaturverzeichnis

- 1) Specker, H., Z. anal. Chem. 221, 33 (1966)
- 2) Koch, O.G., G.A. Koch-Dedic, "Handbuch der Spurenanalyse", Springer-Verlag, Berlin - Göttingen-Heidelberg-New York, 1964
- 3) Adams, P.B. and C.H. North, Symposium on Trace Characterization - Chemical and Physical - 3. - 7. Okt. 1966, S. 96, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland
- 4) Ewing, G.W. "Physikalische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie", Deutsche Übersetzung von A. Maschka, Dipl.Ing. Rudolf Bohmann, Industrie- und Fachverlag, Wien - Heidelberg, 1964
- 5) Morrison, G.H., "Trace Analysis-Physical Methods", Interscience Publishers John Wiley and Sons, New York - London - Sydney 1965
- 6) Stewart, D.I., Chem. eng. News 41, 50 (1963)
- 7) Gay-Lussac, J.L., Recherches physico-chimiques Paris 1811, Bd. 2
- 8) Berzelius, I.I., "Lehrbuch der Chemie", 5. Aufl., Bd. 1, Dresden-Leipzig 1843
- 9) Rose, H., "Handbuch der analytischen Chemie", 6. Aufl. 1871
- 10) Biltz, H. und W. Biltz, "Ausführung quantitativer Analysen", 7. Auflage, Verlag von S. Hirzel, Zürich 1955
- 11) Schöfer, H., "Chemische Transportreaktion", Verlag Chemie, Weinheim, 1962

- 12) Kaiser, H. und H. Specker, Z. anal. Chem. 149, 46 (1955)
- 13) Kaiser, H., Z. anal. Chem. 209, 1 (1965)
- 14) Brande, E.A., J. chem. Soc. 1950, 379
- 15) Randles, I.E.B., Trans. Farad. Soc. 44, 327 (1948)
- 16) Sevcik, A., Coll. Czech. chem. Commun. 13, 349 (1948)
- 17) Sturm, F.v. und M. Ressel, Z. anal. Chem. 186, 63 (1962)
- 18) Cremer, J. und H. Kribbe, Chemie-Ing.Techn. 36, 957 (1964)
- 19) Brauer, G., "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954
- 20) Nernst, W., Z. El. Ch. 22, 37 (1916)
- 21) Sandell, E.B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3. Aufl., Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1959
- 22) Asmus, E., "Einführung in die höhere Mathematik", 3. Aufl., Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1959
- 23) Specker, H. und W. Doll, Z. anal. Chem. 152, 178 (1956)
- 24) Doll, W. und H. Specker, Z. anal. Chem. 161, 354 (1958)
- 25) Smith, G.F., W.H. McCurdy jun. and H. Diehl, Analyst 77, 418 (1952)
- 26) Cluley, H.J. and E.I. Newman, Analyst 88, 3 (1963)

- 27) Classen, A. und L. Bastings, Z. anal. Chem. 160, 403 (1958)
- 28) Brockmann, H. und H. Keller, Arch. Eisenhüttenw. 35, 367 (1964)
- 29) Hahn, R.B., Ch. Backer and R. Backer, Anal. chim. Acta 9, 223 (1953)
- 30) Kemula, W. and Z. Kublik, Anal. chim. Acta 18, 104 (1958)
- 31) Specker, H. und H. Trüb, Z. anal. Chem. 186, 123 (1962)
- 32) Reinmuth, W.H., Anal. Chem. 33, 135 (1961)
- 33) Shain, I. and J. Lewinson, Anal. Chem. 33, 137 (1961)
- 34) Underkoiler, W.L. and I. Shain, Anal. Chem. 37, 213 (1965)
- 35) Lord, S.S., R.C. O'Neill and L.B. Rogers, Anal. Chem. 24, 209 (1952)
- 36) Lord, S.S. and L.B. Rogers, Anal. Chem. 26, 284 (1954)
- 37) Gerischer, H., M. Hoffman-Perez und W. Mindt, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69, 130 (1965)
- 38) Mueller, Th.R. and R.N. Adams, Anal. Chim. Acta 23, 467 (1960)
- 39) Mueller, Th.R., Anal. Chim. Acta 25, 482 (1961)
- 40) Rogers, L.B. and S.S. Lord, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry, March 1962
- 41) Miller, F.J. and H.E. Zittel, Anal. Chem. 35, 1866 (1963)

- 42) Beilby, A.L., W. Brooks jr. and G.L. Lawrence, Anal. Chem. 36, 22 (1964)
- 43) Zittel, H.E. and F.J. Miller, Anal. Chem. 37, 200 (1965)
- 44) Gaylor, V.F., A.L. Conrad and I.H. Landerl, Anal. Chem. 29, 224 (1957)
- 45) Adams, R.N., Anal. Chem. 30, 1576 (1958)
- 46) Jacobs, E.S., Anal. Chem. 35, 2112 (1963)
- 47) Perone, S.P., Anal. Chem. 35, 2091 (1963)
- 48) Perone, S.P., H.E. Stapelfeldt, Anal. Chem. 38, 796 (1966)
- 49) Kemula, W. and Z. Kublik, Nature 189, 57 (1961)
- 50) Vinogradova, E.N., L.M. Vasileva and K. Jobst, Zavod. Lab. 27, 525 (1961)
- 51) Specker, H., G. Schiewe und H. Trüb, Z. anal. Chem. 190, 144 (1962)
- 52) Specker, H. und G. Schiewe, Z. anal. Chem. 196, 1 (1963)
- 53) Nangniot, P. et P.H. Martens, Anal. Chim. Acta 24, 276 (1961)
- 54) Phillips, S.L. and I. Shain, Anal. Chem. 34, 262 (1962)
- 55) Kemula, W., Proceedings Symp. Microchem., Birmingham, 1958, p. 281, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1960
- 56) Rakowska, E. and Z. Kublik, J. Electroanal. Chem. 1, 205 (1959/60)
- 57) De Mars, A.D., Anal. Chem. 34, 259 (1962)
- 58) De Mars, A.D. and I. Shain, Anal. Chem. 29, 1825 (1957)

- 59) Kublik, Z., Acta Chim. Hung. 27, 79 (1961)
- 60) Sinyakhova, S.J. and J.V. Markova, Zavod. Lab. 27, 521 (1961)
- 61) Schmidt, H. und M. v. Stackelberg, "Die neuartigen polarographischen Methoden, ihr Prinzip und ihre Möglichkeiten", Verlag Chemie, Weinheim, 1962
- 62) Barker, J.C., Square-wave-Polarography III. Single-Drop Polarography. A.E.R.E. Report C/R 1563 (1957)
- 63) Sturm, F.v., Z. anal. Chem. 166, 100 (1959)
- 64) Nikelly, J.G. and W.D. Cooke, Anal. Chem. 29, 933 (1957)
- 65) Trüb, H., Dissertation, Universität Münster, 1962
- 66) Monien, H., H. Specker und K. Zinke, Z. anal. Chem. 225, 342 (1967)
- 67) Dumas, J., Ann. Chim. Phys. 33, 337 (1826)
- 68) Dumas, J., Pogg. Ann. 2, 293, 313 (1827)
- 69) Lemarchands, M. et M. Jakob, Bull. Soc. Chim. 54, 1139 (1933)
- 70) Beck, G., Z. anorg. Chem. 182, 332 (1929)
- 71) Wunderlich, E. und E. Göhring, Z. Erzbergb. u. Metallhüttenw. XVIII, 116 (1965)
- 72) Yasuki, Osumi, Masanori Nakane and Yoshizo Miyake, Kogyo Kagaku Zasshi 66, 437 (1963)
- 73) Iwantscheff, G., "Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse", Verlag-Chemie, Weinheim, 1958
- 74) Meyer, S. und O.G. Koch, Arch. Eisenhüttenw. 32, 67 (1961)
- 75) Madelin, C. and M.G. Mellon, Anal. Chem. 25, 1668 (1963)

- 76) Neeb, K.H., Z. anal. Chem. 200, (1964)
- 77) Zil'bershtein, K.I., M.M. Piryutko, O.N. Nikitina,
M.P. Semov and Y.F. Fedorov, Reinststoffe Wiss.
Techn., Intern. Symp., 1., Dresden, 1961
- 78) Schildknecht, H., "Zonenschmelzen", Verlag
Chemie, Weinheim, 1964
- 79) Freeman, D.H. and E.C. Kuehner, wie 3), S. 533

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. S p e c k e r im "Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie" in Dortmund in der Zeit vom 1. Februar 1964 bis 31. Oktober 1966 durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. S p e c k e r möchte ich für die Anregung des Themas, seine freundliche Unterstützung und sein wohlwollendes Verständnis meinen herzlichen Dank aussprechen.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. K a i s e r, danke ich für die gewährte Hilfe und die Erlaubnis, Räume und Einrichtungen des Instituts zu benutzen.

Lebenslauf

Am 25. März 1930 wurde ich als Sohn des kaufm. Angestellten Anton Hahne und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Banaszak, in Wickede-Ruhr geboren. Dort besuchte ich die Volksschule von 1936 - 1940. Die folgende Zeit in der Oberschule Werl wurde von Herbst 1944 bis zum Winter 1946 wegen der Zerstörung der Schule durch Kriegsereignisse unterbrochen. Im Jahre 1948 war ein Schulwechsel nach Brilon aus gesundheitlichen Gründen notwendig, wo ich 1952 am Gymnasium Petrinum die Reifeprüfung ablegte.

Mit dem Chemie-Studium begann ich im Sommersemester 1952 an der Universität Köln. Zum Wintersemester 1952/53 wechselte ich zur Universität München über. Hier bestand ich 1956 die Vordiplom- und 1960 die Diplomhauptprüfung. Während der ganzen Studienzeit war ich in den Semesterferien in den Laboratorien der Versuchsanstalt der Dortmund-Hörder-Hüttenunion tätig. Im Sommer 1961 beendete ich die unter Anleitung von Herrn Professor Dr. R. Klement angefertigte Diplomarbeit über Sulfanthiophosphonsäure-Derivate. Bis Ende 1961 war ich dann bei der Harpener-Bergbau AG. im Hauptlaboratorium und anschließend als Diplomchemiker bei der Industrie Chimique du Bois in Lausanne (Schweiz) beschäftigt.

Seit Februar 1964 bin ich im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund mit der Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Specker beschäftigt.

